

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2002-356489**  
(43)Date of publication of application : 13.12.2002

(51)Int.Cl. C07D519/00  
C07D487/04  
C07F 15/00  
C08K 5/00  
C08L101/00  
C09K 11/06  
H05B 33/14  
H05B 33/22

(21)Application number : 2001-322489 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD  
(22)Date of filing : 19.10.2001 (72)Inventor : KIMURA KEIZO

## (30)Priority

Priority number : 2001090185 Priority date : 27.03.2001 Priority country : JP

## (54) NEW HETEROCYCLIC COMPOUND AND LUMINOUS ELEMENT USING THE SAME

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a material for luminous elements having good luminous characteristics and excellent stability during repeated use.

SOLUTION: This material for the luminous elements is characterized as a compound having at least one [1,2,4]triazolo[4,3-b]pyridazine skeleton or [1,2,4]triazolo[4,3-a]pyrimidine skeleton.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.03.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-356489

(P2002-356489A)

(43) 公開日 平成14年12月13日 (2002. 12. 13)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I            | テームコード* (参考) |           |
|---------------------------|-------|----------------|--------------|-----------|
| C 0 7 D 519/00            | 3 1 1 | C 0 7 D 519/00 | 3 1 1        | 3 K 0 0 7 |
| 487/04                    | 1 4 5 | 487/04         | 1 4 5        | 4 C 0 5 0 |
|                           | 1 4 6 |                | 1 4 6        | 4 C 0 7 2 |
| C 0 7 F 15/00             |       | C 0 7 F 15/00  | A            | 4 H 0 5 0 |
|                           |       |                | E            | 4 J 0 0 2 |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 46 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-322489 (P2001-322489)

(22) 出願日 平成13年10月19日 (2001. 10. 19)

(31) 優先権主張番号 特願2001-90185 (P2001-90185)

(32) 優先日 平成13年3月27日 (2001. 3. 27)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 木村 桂三

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外 4 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規ヘテロ環化合物、およびそれを使用した発光素子

(57) 【要約】

【課題】 発光特性が良好であり、また繰り返し使用時の安定性に優れた発光素子用材料を提供する。

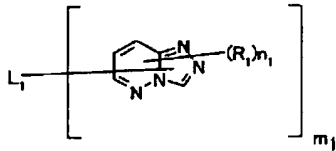
【解決手段】 少なくとも1つの[1, 2, 4]トリアゾロ[4, 3-b]ピリダジン骨格または[1, 2, 4]トリアゾロ[4, 3-a]ピリミジン骨格を有する化合物であることを特徴とする発光素子用材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物層を形成した発光素子において、下記一般式（I）または（II）で表される化合物を有機化合物層の少なくとも1層に少なくとも1種含有することを特徴とする発光素子。

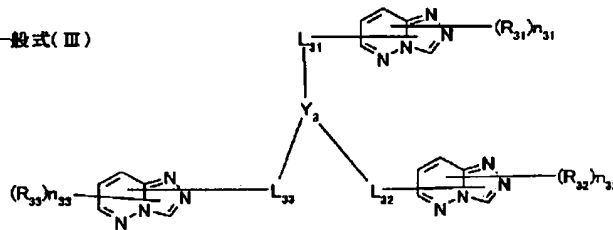
## 【化1】

## 一般式（I）



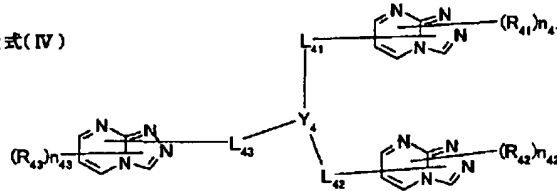
（一般式（I）において、 $R_1$ は置換基を表し、 $L_1$ は連結基を表す。 $n_1$ は0～4の整数を表し、 $m_1$ は2以上の\*

## 一般式（III）



（一般式（III）において、 $R_{11}$ 、 $R_{22}$ および $R_{33}$ はそれぞれ置換基を表し、 $n_{11}$ 、 $n_{22}$ および $n_{33}$ はそれぞれ0～4の整数を表す。 $L_{11}$ 、 $L_{22}$ および $L_{33}$ はそれぞれ※

## 一般式（IV）



（一般式（IV）において、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ および $R_{43}$ はそれぞれ置換基を表し、 $n_{11}$ 、 $n_{12}$ および $n_{43}$ はそれぞれ0～4の整数を表す。 $L_{11}$ 、 $L_{12}$ および $L_{43}$ はそれぞれ連結基を表す。 $Y_4$ は窒素原子またはベンゼントリイル基を表す。）

【請求項3】 一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物層を形成した発光素子において、請求項2に記載の一般式（III）または（IV）で表される化合物を有機化合物層の少なくとも1層に少なくとも1種含有することを特徴とする発光素子。

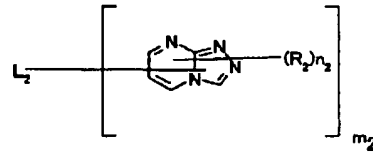
【請求項4】 一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物層を形成した発光素子において、少なくとも一層が請求項1および2記載の一般式（I）～（IV）で表される化合物の少なくとも一種をポリマーに分散した層であることを特徴とする発光素子。

【請求項5】 一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物層を形成した発光素子において、請

\* 整数を表す。）

## 【化2】

## 一般式（II）



10 （一般式（II）において、 $R_2$ は置換基を表し、 $L_2$ は連結基を表す。 $n_2$ は0～4の整数を表し、 $m_2$ は2以上の整数を表す。）

【請求項2】 下記一般式（III）または（IV）で表される化合物。

## 【化3】

※ 連結基を表す。 $Y_3$ は窒素原子またはベンゼントリイル基を表す。）

## 【化4】

求項1および2記載の一般式（I）～（IV）で表される化合物の少なくとも一種を含有する層に遷移金属錯体を含有することを特徴とする発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規ヘテロ環化合物に関する。詳しくは電気エネルギーを光に変換して発光できる発光素子用材料および発光素子に関し、表示素子、ディスプレイ、バックライト、電子写真、照明光源、記録光源、読み取り光源、標識、看板、インテリア、光通信デバイス等の分野に好適に使用できる発光素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 今日、種々の表示素子に関する研究開発が活発であり、中でも有機電界発光（EL）素子は、低電圧で高輝度の発光を得ることができるため、有望な表示素子として注目されている。例えば、有機化合物の蒸

着により有機薄膜を形成する発光素子が知られている  
(アブライド フィジックス レターズ, 51巻, 91  
3頁, 1987年)。この文献に記載された発光素子は  
トリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム錯体  
(Alq)を電子輸送材料として用い、正孔輸送材料  
(アミン化合物)と積層させることにより、従来の単層  
型素子に比べて発光特性を大幅に向上させている。

【0003】上記積層型発光素子の発光効率を更に改良  
する手段として、蛍光色素をドーピングする方法が知られて  
いる。例えば、ジャーナル オブ アブライド フィジ  
ックス 65巻, 3610頁, 1989年に記載のクマ  
リン色素をドーピングした発光素子はドーピングしない素子に比  
べて発光効率が大幅に向上している。この場合、用いる  
蛍光性化合物の種類を変えることにより所望の波長の光  
を取り出すことが可能であるが、電子輸送材料としてAlq  
を用いた場合、高輝度を得るために駆動電圧を高く  
すると、ドーピングした蛍光性化合物の発光の他にAlqの  
緑色発光が観測されてくるため、青色を発光させる場合  
には色純度の低下が問題になり、色純度を低下させない  
ホスト材料の開発が望まれている。これを改良するもの  
として特開平10-92578号、米国特許第5766  
779号に特定のインドール誘導体が開示されている  
が、記載の化合物では高輝度発光のためには駆動電圧を  
高くする必要があるなどの問題があり、低電圧で高輝度  
発光可能な化合物の開発が望まれていた。また、発光効  
率を高める方法として3-(4-ピフェニル)-4-  
フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-  
1,2,4-トリアゾール(TAZ)、バソクブロイン  
(BCP)などのホールブロック性材料を用いる方法が  
報告されているが、これら公知の材料では耐久性、特に  
高温保存経時、連続発光での素子劣化が大きな問題とな  
っていた。また、色純度が良好で発光効率が高い従来の  
素子は電荷輸送材料中に蛍光性色素を微量ドーピングしたも  
のであり、製造上素子特性の再現性を出すことが難しい  
ことや、色素の耐久性が低いために長時間使用した場合  
に輝度の低下、色変化が起きるなどの問題があった。こ  
れを解決する手段として電荷輸送機能と発光機能を兼ね  
た材料の開発が望まれているが、これまで開発された材  
料では蛍光性色素を高濃度で用いると、濃度消光、会合  
等により高輝度発光が難しいといった問題があった。

【0004】一方、有機発光素子において高輝度発光を  
実現しているものは有機物質を真空蒸着によって積層し  
ている素子であるが、製造工程の簡略化、加工性、大面  
積化等の観点から塗布方式による素子作製が望ましい。  
しかしながら、従来の塗布方式で作製した素子では発光  
輝度、発光効率の面で蒸着方式で作製した素子に劣って  
おり、高輝度、高効率発光化が大きな課題となってい  
た。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第一の目的  
は、発光特性が良好であり、また繰り返し使用時の安  
定性に優れた発光素子用材料および発光素子の提供にあ  
る。本発明の第二の目的は、色純度に優れた発光素子お  
よびそれを可能にする発光素子用材料の提供にある。本  
発明の第三の目的は、各種電子デバイス等に有効な新規  
ヘテロ環化合物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】この課題は下記手段によ  
って達成された。

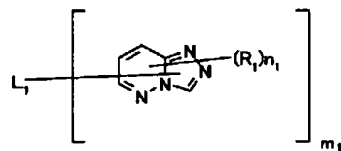
(1) 一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数  
の有機化合物層を形成した発光素子において、少なくと  
も1つの[1, 2, 4]トリアゾロ[4, 3-b]ピリジン  
骨格または[1, 2, 4]トリアゾロ[4, 3-a]ピリ  
ミジン骨格を有する化合物を含有することを特徴とする  
発光素子。

(2) 一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数  
の有機化合物層を形成した発光素子において、下記一般  
式(I)または(II)で表される化合物を有機化合物層  
の少なくとも1層に少なくとも1種含有することを特徴  
とする発光素子。

【0007】

【化5】

一般式(I)

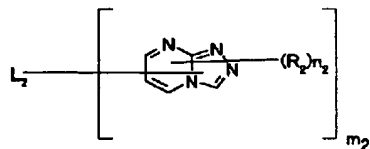


【0008】(一般式(I)において、R<sub>1</sub>は置換基を  
表し、L<sub>1</sub>は連結基を表す。n<sub>1</sub>は0~4の整数を表し、  
m<sub>1</sub>は2以上の整数を表す。)

【0009】

【化6】

一般式(II)

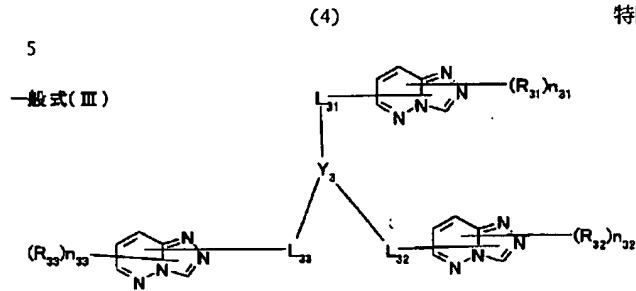


【0010】(一般式(II)において、R<sub>2</sub>は置換基を  
表し、L<sub>2</sub>は連結基を表す。n<sub>2</sub>は0~4の整数を表し、  
m<sub>2</sub>は2以上の整数を表す。)

(3) 下記一般式(III)または(IV)で表される化合  
物。

【0011】

【化7】

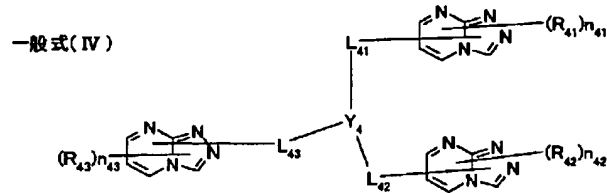


【0012】(一般式(III))において、 $R_{31}$ 、 $R_{32}$ および $R_{33}$ はそれぞれ置換基を表し、 $n_{31}$ 、 $n_{32}$ および $n_{33}$ はそれぞれ0～4の整数を表す。 $L_{31}$ 、 $L_{32}$ および $L_{33}$ はそれぞれ連結基を表す。 $Y_3$ は窒素原子またはベン

\*ゼントリイル基を表す。)

【0013】

【化8】



【0014】(一般式(IV))において、 $R_{41}$ 、 $R_{42}$ および $R_{43}$ はそれぞれ置換基を表し、 $n_{41}$ 、 $n_{42}$ および $n_{43}$ はそれぞれ0～4の整数を表す。 $L_{41}$ 、 $L_{42}$ および $L_{43}$ はそれぞれ連結基を表す。 $Y_4$ は窒素原子またはベンゼントリイル基を表す。)

(4) 一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物層を形成した発光素子において、(3)に記載の一般式(III)または(IV)で表される化合物を有機化合物層の少なくとも1層に少なくとも1種含有することを特徴とする発光素子。

(5) 一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物層を形成した発光素子において、少なくとも一層が(2)および(3)記載の一般式(I)～(IV)で表される化合物の少なくとも一種を含有する層であることを特徴とする発光素子。

【0015】(6) 一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物層を形成した発光素子において、少なくとも一層が(2)および(3)記載の一般式(I)～(IV)で表される化合物の少なくとも一種をポリマーに分散した層であることを特徴とする上記(5)記載の発光素子。

【0016】(7) 一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物層を形成した発光素子において、(2)および(3)記載の一般式(I)～(IV)で表される化合物の少なくとも一種を含有する層に遷移金属錯体含有することを特徴とする上記(5)または(6)記載の発光素子。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【0018】少なくとも1つの[1, 2, 4]トリアゾロ

【4, 3-b】ピリダジン骨格または[1, 2, 4]トリアゾロ[4, 3-a]ピリミジン骨格を有する化合物として好ましくは分子内に更にアゾール骨格を有するものである。この場合のアゾール骨格としては単環または縮環のいずれでもよく、例えばイミダゾール、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、チアゾール、ベンズチアゾール、ナフトチアゾール、イソチアゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、イソオキサゾール、セレナゾール、ベンズセレナゾール、ナフトセレナゾール、ピラゾール、インダゾール、トリアゾール、ベンゾトリアゾール、4-アザベンズイミダザール、プリンおよびテトラザインデンなどが挙げられる。アゾール骨格としてより好ましくは、イミダゾール、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、ベンズチアゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、イソオキサゾール、インダゾール、ベンゾトリアゾール、4-アザベンズイミダザール、プリンおよびテトラザインデンであり、更に好ましくはベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、インダゾール、4-アザベンズイミダザール、プリンおよびテトラザインデンであり、最も好ましくは[1, 2, 4]トリアゾロ[4, 3-b]ピリダジンまたは[1, 2, 4]トリアゾロ[4, 3-a]ピリミジンである。

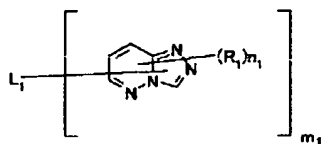
【0019】本発明の[1, 2, 4]トリアゾロ[4, 3-b]ピリダジン骨格または[1, 2, 4]トリアゾロ[4, 3-a]ピリミジン骨格を有する化合物としてより好ましくは、下記一般式(I)または(II)で表される化合物である。

【0020】

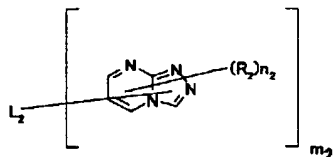
【化9】

50

一般式(I)



一般式(II)



【0021】一般式(I)において、 $R_1$ は置換基を表し、置換基としては例えばアルキル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~10であり、例えばメチル、エチル、*iso*-プロピル、*tert*-ブチル、*n*-オクチル、*n*-デシル、*n*-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニルなどが挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニルなどが挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニル、*p*-メチルフェニル、ナフチルなどが挙げられる。)、アミノ基(好ましくは炭素数0~30、より好ましくは炭素数0~20、特に好ましくは炭素数0~10であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~10であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ、2-エチルヘキシロキシなどが挙げられる。)、アリーロキシ基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニロキシ、1-ナフチロキシ、2-ナフチロキシなどが挙げられる。)、アシル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ヒバロイルなどが挙げられる。)、アル

10

20

30

40

50

コキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。)、アリーロキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~30、より好ましくは炭素数7~20、特に好ましくは炭素数7~12であり、例えばフェニロキシカルボニルなどが挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、アリーロキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~30、より好ましくは炭素数7~20、特に好ましくは炭素数7~12であり、例えばフェニロキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~30、より好ましくは炭素数0~20、特に好ましくは炭素数0~12であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。)、スルホニル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメシル、トシルなどが挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは

炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。

る。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニル、ビベリジル、モルホリノ、ベンズオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリル、カルバゾリル、アゼビニルなどが挙げられる。)、ヘテロ環オキシ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えば3-イミダゾリルオキシ、4-ピリジルオキシ、8-キノリルオキシ、6-ベンズオキサゾリルオキシ、5-ベンズチアゾリルオキシなどが挙げられる。)、ヘテロ環チオ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えば3-イミダゾリルチオ、4-ピリジルチオ、8-キノリルチオ、6-ベンズオキサゾリルチオ、5-ベンズチアゾリルチオなどが挙げられる。)、シリル基(好ましくは炭素数3~40、より好ましくは炭素数3~30、特に好ましくは炭素数3~24であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。)などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。また置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には連結して環を形成してもよい。

【0022】 $R_1$ として好ましくは、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、アル

コキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、ハロゲン原子、シアノ基、ヘテロ環基であり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ヘテロ環基であり、更に好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、芳香族ヘテロ環基であり、特に好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、芳香族ヘテロ環基であり、最も好ましくはアルキル基、アルコキシ基である。

【0023】 $L_1$ は連結基を表し、その連結する位置は母核の $R_1$ が置換する位置のいずれかであり、この場合 $R_1$ は $L_1$ と同義である。 $L_1$ で表される連結基として好ましくは、単結合、C、N、O、S、Si、Geなどで形成される連結基であり、より好ましくは単結合、アルキレン、アルケニレン、アルキニレン、アリーレン、二価以上のヘテロ環(好ましくは芳香族ヘテロ環であり、より好ましくはアゾール、チオフェン、フラン環から形成される芳香族ヘテロ環などである。)、ベンゼントリイルおよびN、O、Sとこれらの組合わせから成る基であり、更に好ましくはアルキレン、アリーレン、二価以上の芳香族ヘテロ環、ベンゼントリイルおよびN、O、Sとこれらの組合わせから成る基であり、最も好ましくはアルキレン、ベンゼントリイルおよびOとこれらの組み合わせから成る基である。

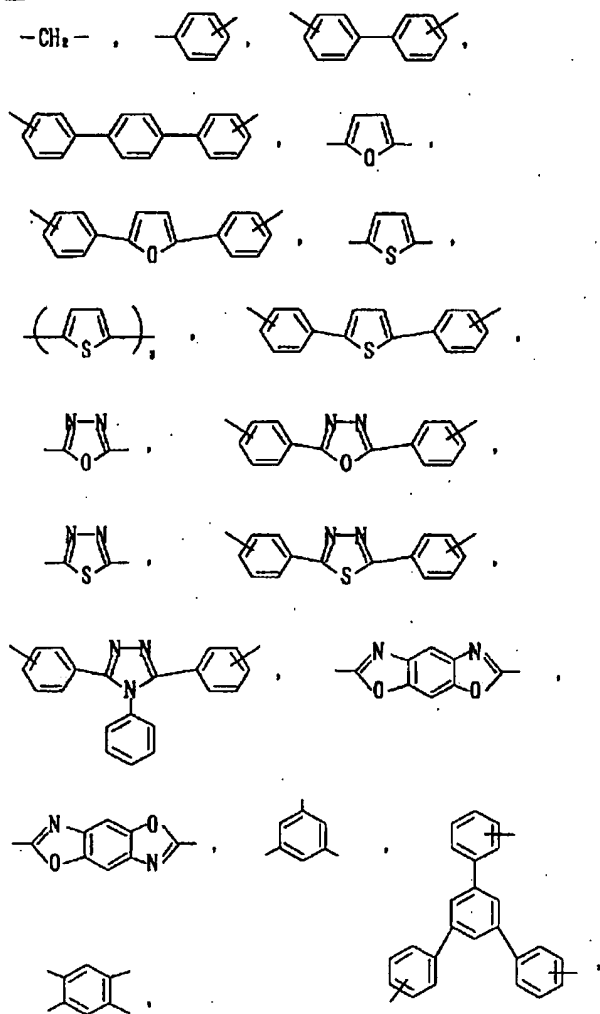
【0024】 $L_1$ で表される連結基の具体例としては、単結合の他、例えば以下のものが挙げられる。

【0025】

【化10】

11

12



【0026】

【化11】

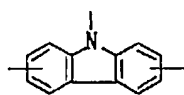
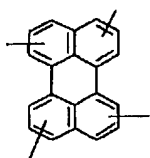
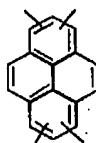
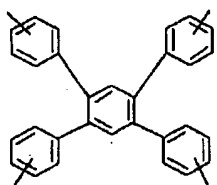
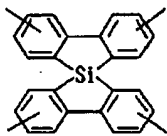
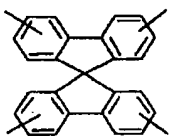
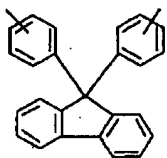
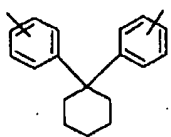
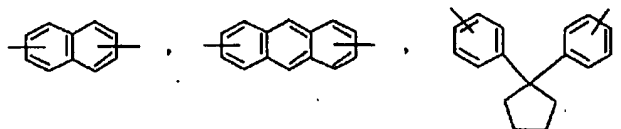


(8)

特開2002-356489

13

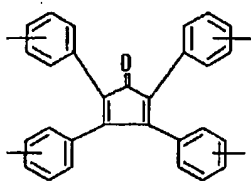
14



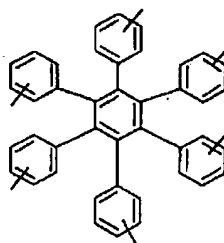
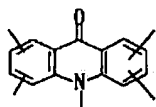
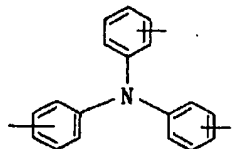
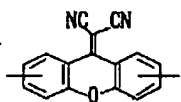
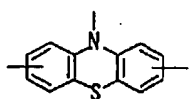
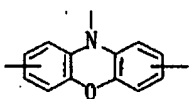
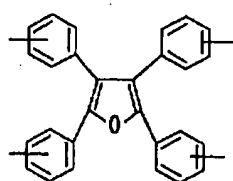
【0027】

【化12】

15

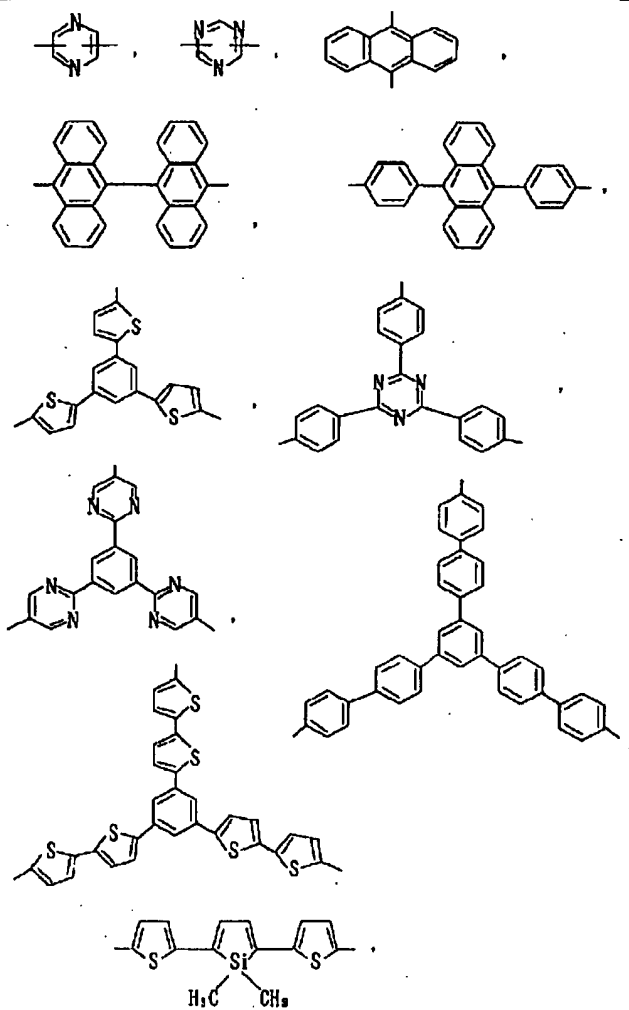


16



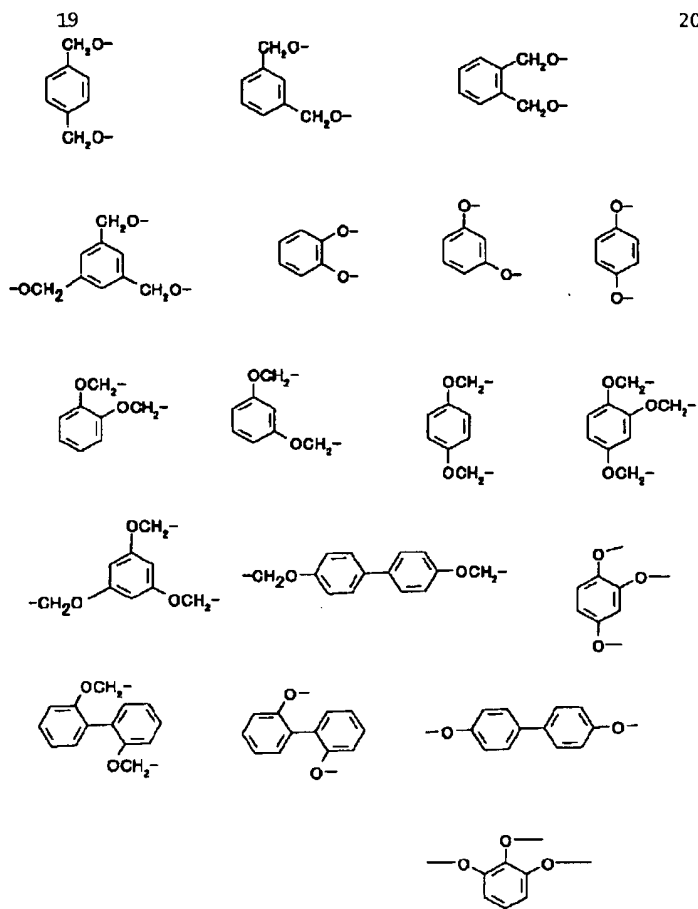
【0028】

【化13】



【0029】

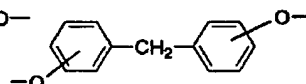
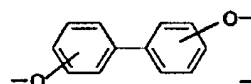
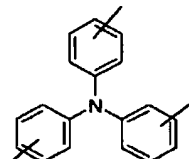
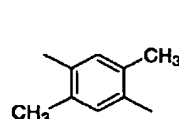
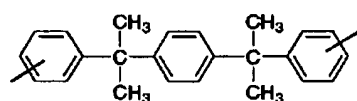
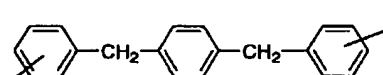
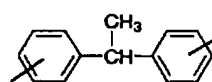
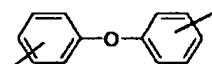
【化14】



【0030】

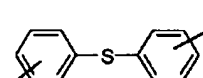
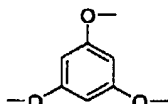
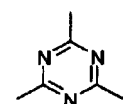
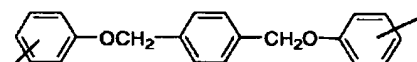
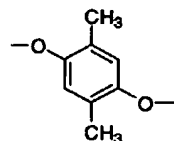
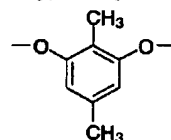
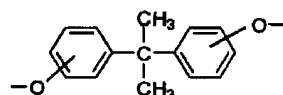
【化15】

21



【0031】

\* \* 【化16】



【0032】 $L_1$ で表される連結基は置換基を有してもよく、置換基としては例えば $R_1$ として挙げたものが適用できる。 $L_1$ の置換基として好ましくはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ヘテロ環基、シリル基であり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、芳香族ヘテロ環基であり、更に好ましくはアルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基である。

【0033】 $n_1$ は0～4の整数を表し、好ましくは0～2であり、更に好ましくは0である。

【0034】 $m_1$ は2以上の整数を表し、好ましくは2～8、より好ましくは2～6、更に好ましくは2～4で

あり、特に好ましくは2または3であり、最も好ましくは3である。

【0035】一般式(II)において $R_2$ は置換基を表し、置換基は一般式(I)における $R_1$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。 $L_2$ は連結基を表し、連結基は一般式(I)における $L_1$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

【0036】 $n_2$ は0～4の整数を表し、好ましくは0～2であり、更に好ましくは0である。

【0037】 $m_2$ は2以上の整数を表し、好ましくは2～8、より好ましくは2～6、更に好ましくは2～4であり、特に好ましくは2または3であり、最も好ましくは3である。

【0038】一般式(I)で表される化合物のうち、好

50

ましくは一般式(III)で表される化合物である。一般式(III)において $R_{11}$ 、 $R_{12}$ および $R_{13}$ はそれぞれ一般式(I)における $R_1$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。また $L_{11}$ 、 $L_{12}$ および $L_{13}$ はそれぞれ一般式(I)における $L_1$ と同義である。また $n_{11}$ 、 $n_{12}$ 、 $n_{13}$ はそれぞれ一般式(I)における $n_1$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

【0039】 $L_{11}$ 、 $L_{12}$ および $L_{13}$ として好ましくは単結合、アルキレン、アリーレン、二価の芳香族ヘテロ環、N、O、およびこれらの組み合わせからなる連結基であり、より好ましくは単結合、メチレン、エチレン、(ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ピリジン、ピラジン、チオフェン、フラン、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、トリアゾール)の2箇所の水素原子を除いて結合手を付与した基、Oまたはこれらの組み合わせからなる連結基であり、更に好ましくは単結合、メチレン、ベンゼン、チオフェン、Oおよびこれらの組み合わせからなる連結基であり、特に好ましくは単結合、メチレン、ベンゼン、Oおよびこれらの組み合わせからなる連結基であり、最も好ましくは単結合、メチレン、Oおよびこれらの組み合わせからなる連結基である。 $L_{11}$ 、 $L_{12}$ および $L_{13}$ は置換基を有していてもよく、置換基としては一般式(I)における $R_1$ で表される置換基として挙げたものと同義である。

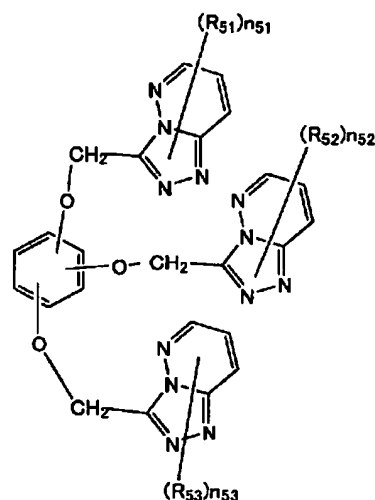
【0040】 $Y_1$ は窒素原子またはベンゼントリイル基を表すが、後者は $L_{11}$ 、 $L_{12}$ および $L_{13}$ と結合する位置以外で置換基を有していてもよく、置換基としては例えばアルキル基、アリール基またはハロゲン原子などが挙げられる。 $Y_1$ として好ましくは窒素原子、無置換1, 3, 5-ベンゼントリイル基および無置換1, 2, 4-ベンゼントリイル基であり、より好ましくは無置換1, 3, 5-ベンゼントリイル基および無置換1, 2, 4-ベンゼントリイル基であり、最も好ましくは無置換1, 3, 5-ベンゼントリイル基である。

【0041】一般式(III)で表される化合物のうち、更に好ましくは一般式(V)、一般式(VI)および(XI)で表される化合物である。

【0042】

【化17】

# 一般式(V)

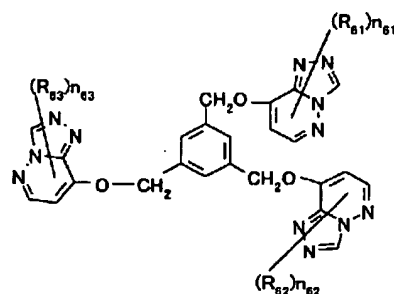


【0043】一般式(V)において $R_{51}$ 、 $R_{52}$ および $R_{53}$ はそれぞれ置換基を表し、置換基は一般式(I)における $R_1$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。 $n_{51}$ 、 $n_{52}$ および $n_{53}$ は0~4の整数を表し、好ましくは0~2であり、更に好ましくは0である。ベンゼン環に対する酸素原子の結合位置は1, 2, 3または1, 2, 4または1, 3, 5が好ましく、1, 2, 4または1, 3, 5が更に好ましく、1, 3, 5が最も好ましい。

【0044】

【化18】

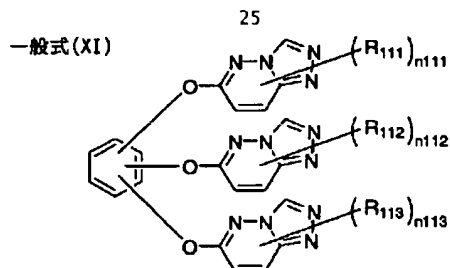
# 一般式(VI)



【0045】一般式(VI)において $R_{61}$ 、 $R_{62}$ および $R_{63}$ はそれぞれ置換基を表し、置換基は一般式(I)における $R_1$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。 $n_{61}$ 、 $n_{62}$ および $n_{63}$ は0~4の整数を表し、好ましくは0~2であり、更に好ましくは0である。

【0046】

【化19】



【0047】一般式(XI)において、 $R_{111}$ 、 $R_{112}$ および $R_{113}$ はそれぞれ置換基を表し、置換基は一般式(I)における $R_1$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。 $n_{111}$ 、 $n_{112}$ および $n_{113}$ は0~3の整数を表し、好ましくは0~2であり、更に好ましくは0~1であり、最も好ましくは0である。ベンゼン環に対する酸素原子の結合位置は1, 2, 3または1, 2, 4または1, 3, 5が好ましく、1, 2, 4または1, 3, 5が更に好ましく、1, 3, 5が最も好ましい。

【0048】一般式(II)で表される化合物のうち、好\*

一般式(VII)

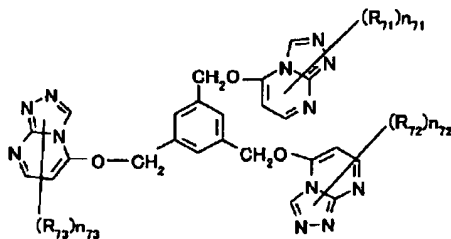
26

\* ましくは一般式(IV)で表される化合物である。一般式(IV)において $R_{41}$ 、 $R_{42}$ および $R_{43}$ はそれぞれ一般式(II)における $R_2$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。 $L_{41}$ 、 $L_{42}$ および $L_{43}$ はそれぞれ一般式(II I)における $L_{31}$ 、 $L_{32}$ および $L_{33}$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。また $n_{41}$ 、 $n_{42}$ 、 $n_{43}$ はそれぞれ一般式(II)における $n_2$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。また、 $Y_4$ は一般式(III)における $Y_3$ と同義であり、好ましくは、窒素原子、無置換1, 3, 5-ベンゼントリイル基および無置換1, 2, 4-ベンゼントリイル基であり、最も好ましくは無置換1, 3, 5-ベンゼントリイル基である。

【0049】一般式(IV)で表される化合物のうち、更に好ましくは一般式(VII)および一般式(VIII)で表される化合物である。

【0050】

【化20】

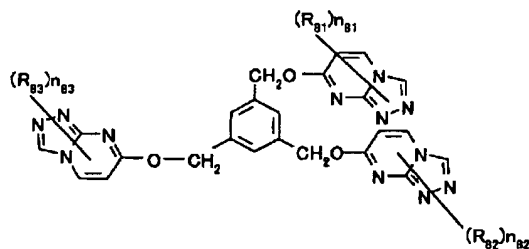


【0051】一般式(VII)において $R_{71}$ 、 $R_{72}$ および30※は0~2であり、更に好ましくは0である。

$R_{73}$ はそれぞれ置換基を表し、置換基は一般式(I)における $R_1$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

$n_{71}$ 、 $n_{72}$ および $n_{73}$ は0~4の整数を表し、好ましく※

一般式(VIII)



【0053】一般式(VIII)において $R_{81}$ 、 $R_{82}$ および $R_{83}$ はそれぞれ置換基を表し、置換基は一般式(I)における $R_1$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

$n_{81}$ 、 $n_{82}$ および $n_{83}$ は0~4の整数を表し、好ましくは0~2であり、更に好ましくは0である。

【0054】一般式(V)、(VI)、(VII)、(VII

I) および(XI)で表される化合物において、最も好ましくは一般式(XI)で表される化合物である。

【0055】本発明の化合物(一般式(I)~(XI))は、低分子量化合物であっても良いし、残基が2個以上ポリマー主鎖に接続された高分子量化合物(好ましくは重量平均分子量1000~5000000、特に好まし

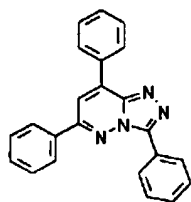
くは5000~2000000、さらに好ましくは10000~1000000)もしくは、本発明の化合物を主鎖にもつ高分子量化合物(好ましくは重量平均分子量1000~5000000、特に好ましくは5000~2000000、更に好ましくは10000~1000000)であってもよい。高分子量化合物の場合は、ホモポリマーであっても良いし、他のモノマーとの共重合体であっても良い。本発明で用いられる化合物としては、好ましくは低分子量化合物である。また、上記の一般式では便宜的に極限構造式で表しているが、その互変異性体であってもよい。

【0056】以下に本発明の化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

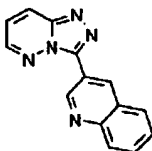
【0057】

【化22】

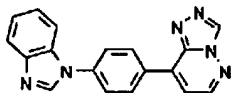
(E-1)



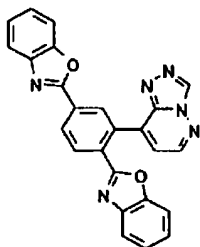
(E-2)



(E-3)



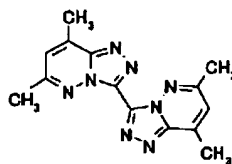
(E-4)



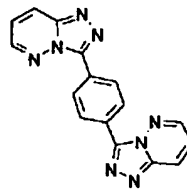
【0058】

【化23】

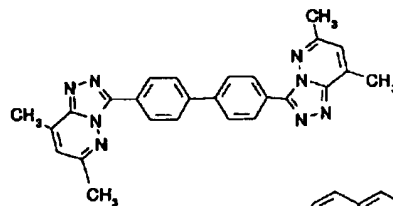
(E-5)



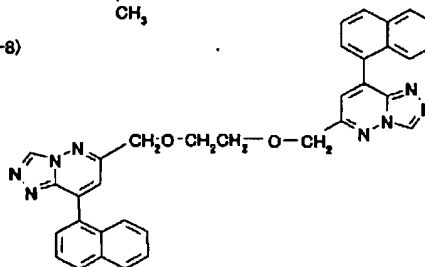
(E-6)



(E-7)



(E-8)

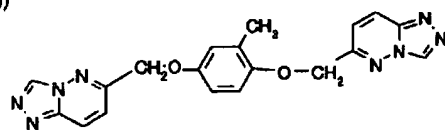


【0059】

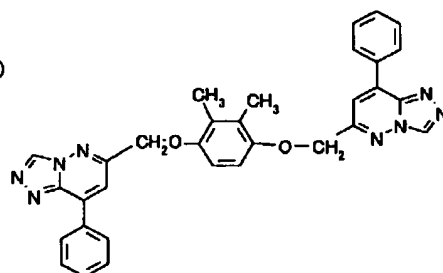
【化24】



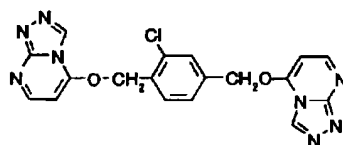
(E-9)



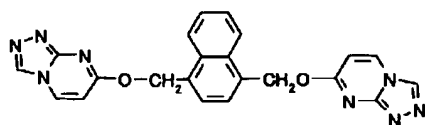
(E-10)



(E-11)

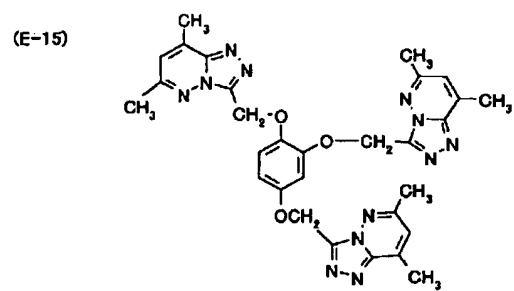
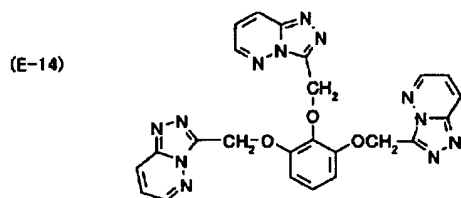
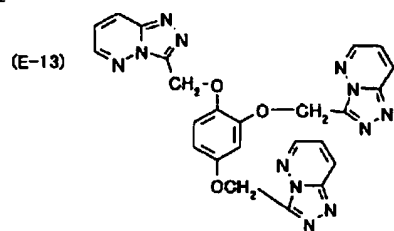


(E-12)



【0060】

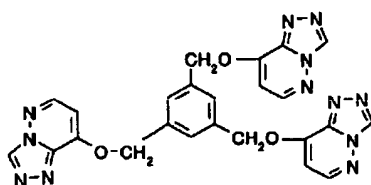
【化25】



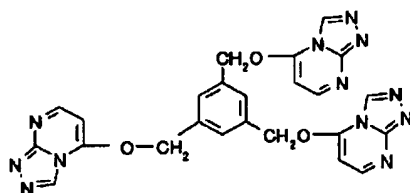
【 0 0 6 1 】

【 化 2 6 】

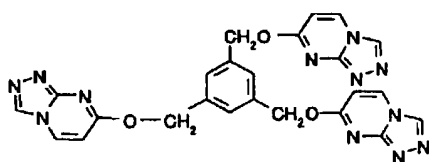
(E-16)



(E-17)



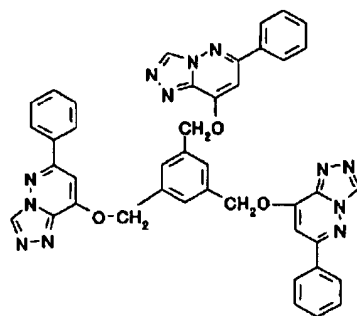
(E-18)



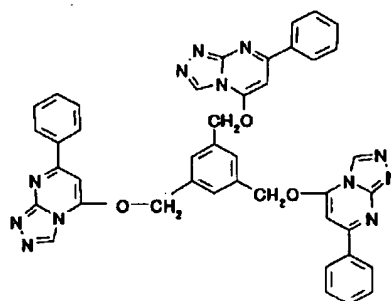
【0062】

【化27】

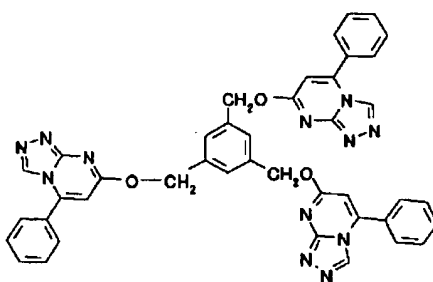
(E-19)



(E-20)



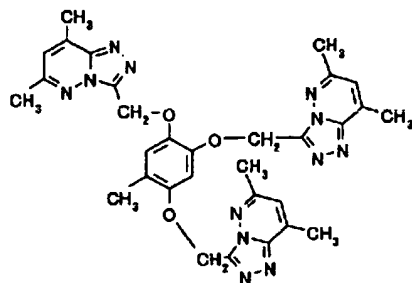
(E-21)



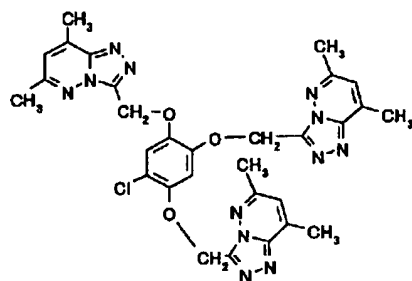
【0063】

【化28】

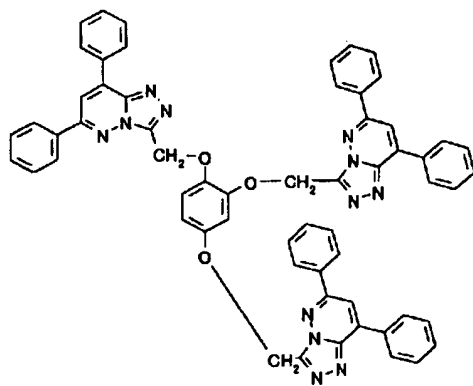
(E-22)



(E-23)



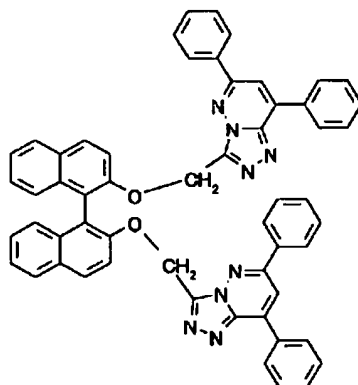
(E-24)



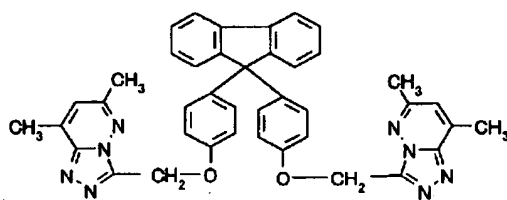
【0064】

【化29】

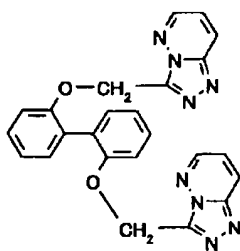
(E-25)



(E-26)



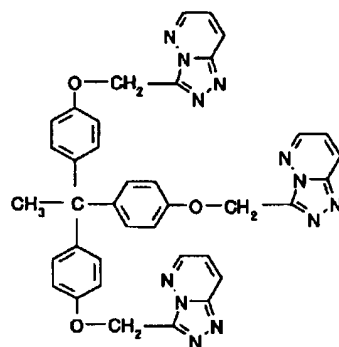
(E-27)



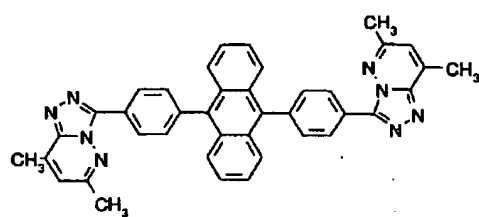
【0065】

【化30】

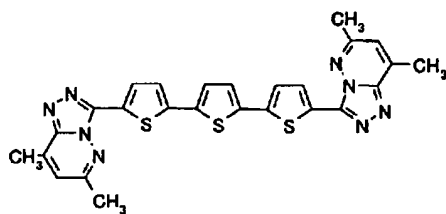
(E-28)



(E-29)

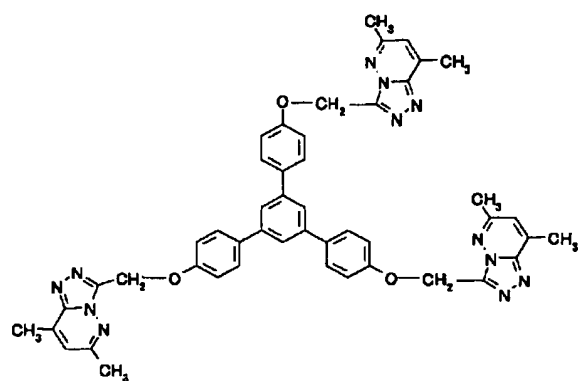


(E-30)

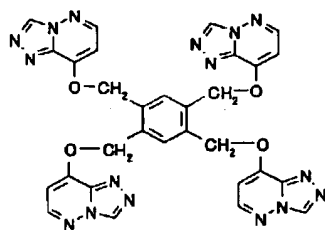


【0066】

【化31】



(E-32)



【0067】

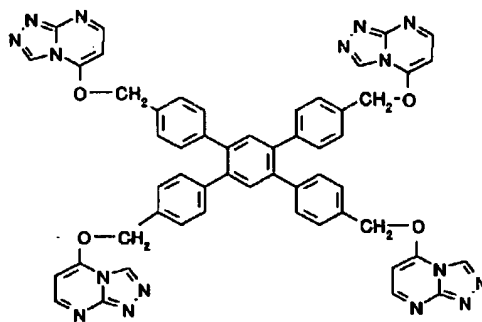
【化32】



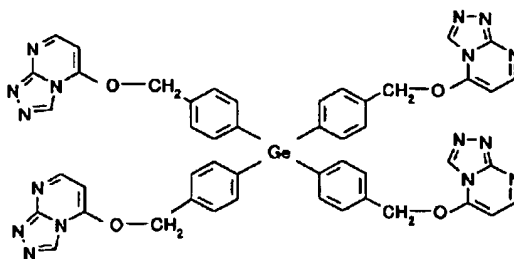
45

46

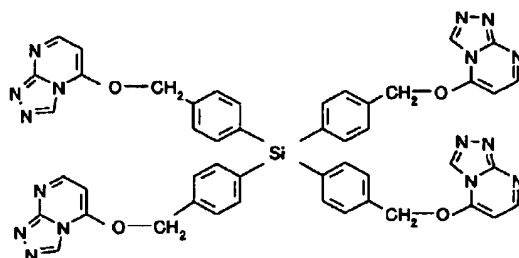
(E-33)



(E-34)

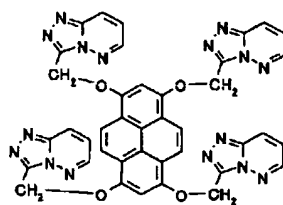


(E-35)



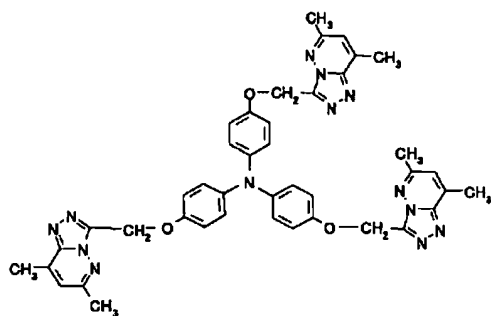
【0068】

【化33】

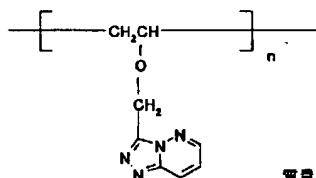
47  
(E-36)

48

(E-37)



(E-38)



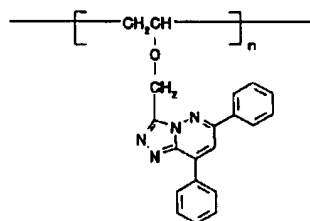
質量平均分子量 17000  
(ポリスチレン換算)

【0069】

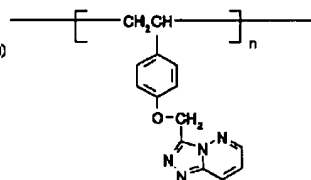
【化34】

49  
(E-39)

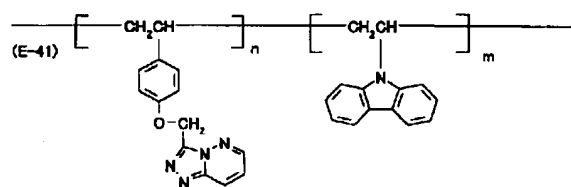
50

質量平均分子量 22000  
(ポリスチレン換算)

(E-40)

質量平均分子量 16000  
(ポリスチレン換算)

(E-41)

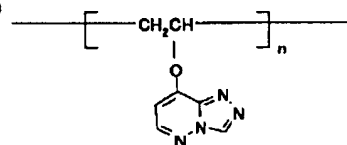
質量平均分子量 17000  
(ポリスチレン換算)

m: n = 1 : 1 (モル比)

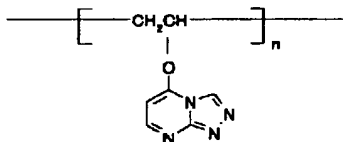
【0070】

\* \* 【化35】

(E-42)

質量平均分子量 23000  
(ポリスチレン換算)

(E-43)

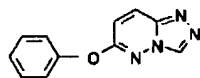
質量平均分子量 20000  
(ポリスチレン換算)

【0071】

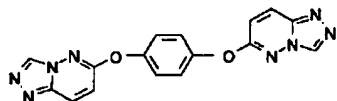
【化36】

51

(E-44)

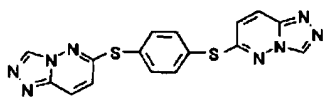
[0072]  
[化37]

(E-45)

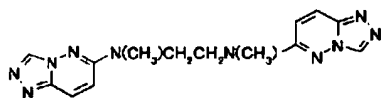


10

(E-46)

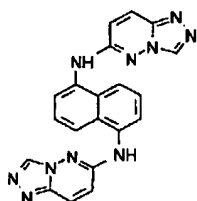


(E-47)



20

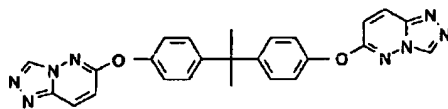
(E-48)



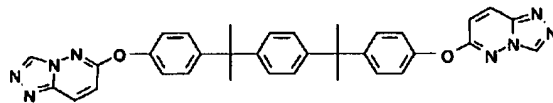
30

53  
(E-49)

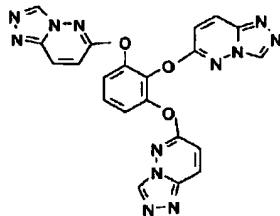
54



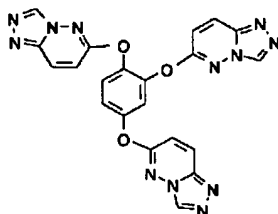
(E-50)



(E-51)



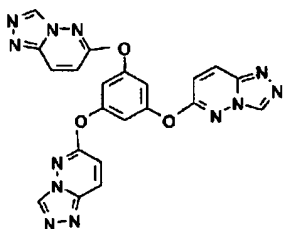
(E-52)



【0073】

【化38】

(E-53)

【0074】例示化合物(E-49)のNMRデータ  
(溶媒CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$  = 8.80 (s, 2H), 8.11 (d, 2H,  $J$  = 11 Hz), 7.35 (d, 4H,  $J$  = 10 Hz), 7.18 (d, 4H,  $J$  = 10 Hz), 7.05 (d, 2H,  $J$  = 11 Hz), 1.78 (s, 6H)

【0075】例示化合物(E-50)のNMRデータ  
(溶媒CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$  = 8.81 (s, 2H), 8.11 (d, 2H,  $J$  = 11 Hz), 7.35 (d, 4H,  $J$  = 10 Hz), 7.19 (s, 4H), 7.12 (d, 4H,  $J$  = 10 Hz), 7.05 (d, 2H,  $J$  = 11 Hz), 1.71 (s, 12H)

【0076】一般式(I)、(III)、(V)、(VI)および(XI)で表される本発明の化合物はTetrahedron Letters、3193ページ(1976年)、Journal of Heterocyclic Chemistry、13巻、835ページ(1976年)、Chemische Berichte、116巻、3513ページ(1983年)、Journal of Heterocyclic Chemistry、5巻、513ページ(1968年)、薬学雑誌75巻778ページ(1955年)、同75巻1242ページ(1955年)などに記載の方法を参考にして合成できる。

50 【0077】一般式(II)、(IV)、(VII)および(V

III) で表される本発明の化合物は薬学雑誌、79巻、903ページ(1959年)、Tetrahedron、24巻、2839ページ(1968年)などに記載の方法を参考にして合成できる。

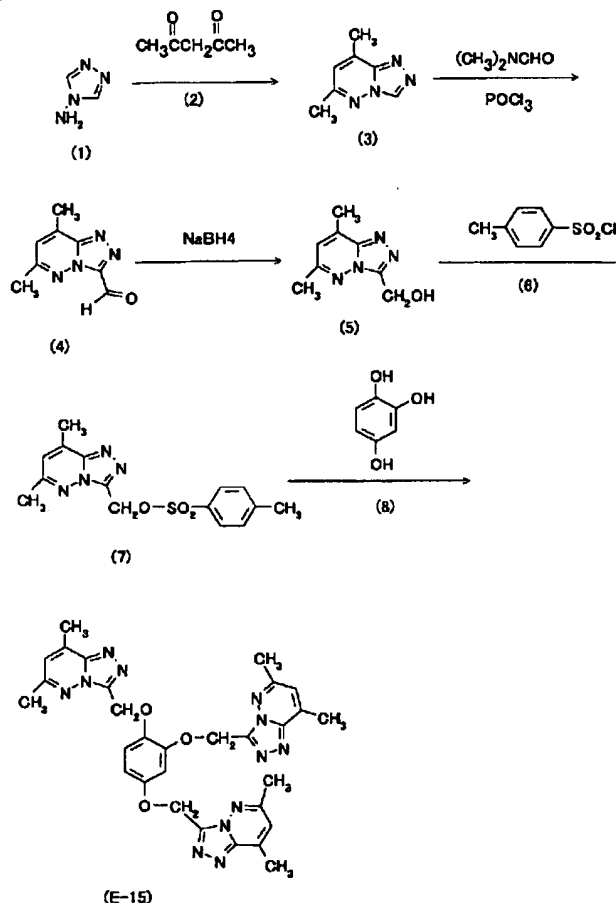
【0078】以下に本発明の化合物の合成法について具\*

\* 体例をもって説明する。

合成例1 例示化合物(E-15)の合成

【0079】

【化39】



【0080】・化合物(3)の合成

3ツ口フラスコに化合物(1) 420.4g、化合物(2) 565ml、p-トルエンスルホン酸一水和物5g、トルエン3lを入れ、5時間の間加熱還流下にて攪拌しながら生成する水を分離した。その後室温まで冷却し、吸引濾過して得られた濾液をロータリーエバポレーターにて濃縮して、得られた残留物にイソプロピルアルコール1.5lを添加して、氷冷下にて攪拌した。析出した結晶を吸引濾過して得られた結晶を乾燥し、目的の化合物(3) 675gを得た(収率90%)。

・化合物(4)の合成

3ツ口フラスコにN,N-ジメチルアセトアミド1l、アセトニトリル1lを入れ、内温を-3℃以下に保ちながらここへオキシ塩化リン276mlを1時間かけて滴下した。そのまま1時間攪拌し、ここへ化合物(3) 148gを30分かけて添加した後、ピリジン1.07l

を1時間かけて滴下した。この後内温50℃にて8時間攪拌した後、氷5kgに注いでここへ水酸化ナトリウム600gと水2lからなる水溶液を加え、1時間攪拌した。さらにここへ酢酸エチル5lを添加して抽出し、得られた酢酸エチル層を飽和食塩水0.5lと水2lからなる混合液にて4回洗浄し、無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。このものをロータリーエバポレーターにて濃縮して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製して目的の化合物(4) 82.3gを得た(収率47%)。

・化合物(5)の合成

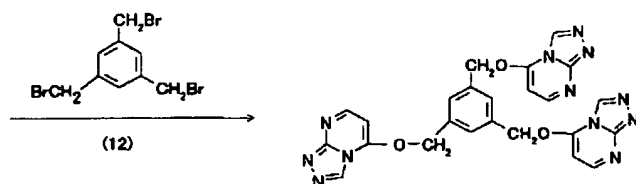
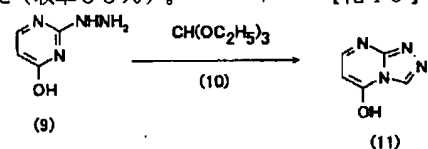
3ツ口フラスコに化合物(4) 88.1gメタノール300mlを入れ、加熱還流下にて攪拌しながらここへホウ素化水素ナトリウム22.7gを添加した。添加終了後そのまま2時間攪拌を続けた後、室温まで冷却し、ロータリーエバポレーターにて濃縮した。得られた残留物

57

をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製して目的の化合物(5) 62.4 gを得た(収率70%)。

・化合物(7)の合成

3ツ口フラスコに化合物(5) 53.5 g、N、N-ジメチルアセトアミド 350 ml を入れ内温を9℃以下に保ちながらここへ化合物(6) 62.9 gを添加し、更に続けてピリジン 26.6 ml を滴下した。この後室温にて5時間攪拌した後、ここへ酢酸エチル 900 ml、水 800 ml を添加して抽出した。得られた酢酸エチル層を飽和食塩水 100 ml と水 600 ml の混合液にて5回洗浄し、無水硫酸マグネシウムにて乾燥し、ロータリーエバポレーターにて濃縮して、得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製して目的の化合物(7) 85.7 gを得た(収率86%)。 \*



(E-17)

【0083】・化合物(11)の合成

3ツ口フラスコに化合物(9) 12.6 g、化合物(10) 100 ml、エチレングリコール 200 ml を入れて加熱還流下にて3時間攪拌した。このものをロータリーエバポレーターで濃縮して得られた残留物を氷冷下にて攪拌し、析出した結晶を吸引濾過した。得られた結晶を水 10 ml を用いて再結晶した後乾燥して、目的の化合物(11) 5.1 gを得た(収率41%)。

・例示化合物(E-17)の合成

3ツ口フラスコに化合物(11) 22.3 g、炭酸カリウム 49.7 g、N、N-ジメチルアセトアミド 100 \*

\*・例示化合物(E-15)の合成

3ツ口フラスコに化合物(8) 6.31 g、炭酸カリウム 62.2 g、N、N-ジメチルアセトアミド 50 ml、アセトニトリル 200 ml を入れ、加熱還流下攪拌しながらここへ化合物(7) 59.8 gを20分かけて添加した。この後加熱還流下にて8時間攪拌した後、室温まで冷却した。このものをロータリーエバポレーターにて濃縮して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製して目的の例示化合物(E-15) 7.3 gを得た(収率24%)。融点: 250℃以上。

【0081】合成例2 例示化合物(E-17)の合成

【0082】

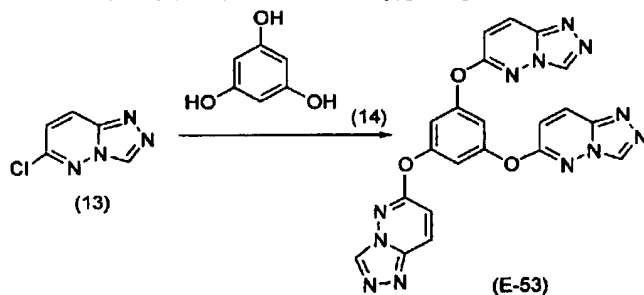
【化40】

※ ml を入れて内温80℃に加熱しながら攪拌し、ここへ化合物(12) 17.8 gとN、N-ジメチルアセトアミド 35 ml からなる溶液を15分かけて滴下した。滴下終了後そのまま5時間過熱攪拌を続けた後、室温まで冷却し、ロータリーエバポレーターで濃縮して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製して、目的の例示化合物(E-17) 3.4 gを得た(収率14%)。融点: 250℃以上。

【0084】合成例3 例示化合物(E-53)の合成

【0085】

【化41】



【0086】3ツ口フラスコに化合物(14) 12.6 50 g、カリウム-tert-ブトキシド 37.0 g、N、N-ジ

メチルアセトアミド100mlを入れ、100℃にて加熱しながら1時間攪拌した。その後、室温まで冷却し、攪拌しながらここへ化合物(13)51.0gを添加し、室温で1時間攪拌した後、100℃にて5時間加熱攪拌した。このものを室温まで冷却した後、氷にかけ、析出した結晶を吸引濾過した。得られた結晶にアセトニトリル300mlを添加して加熱還流下にて1時間攪拌した。このものを室温まで冷却した後、吸引濾過して目的の例示化合物(E-53)37.5gを得た(収率78%)。融点:250℃以上。尚、化合物(13)は薬学雑誌75巻778ページ(1955年)および同75巻1242ページ(1955年)に従い合成した。

【0087】本発明の化合物(I)～(IV)を含有する層は、好ましくは更に遷移金属錯体を含有する。すなわち、遷移金属錯体をゲスト化合物として、本発明の化合物であるホスト化合物中にドーブしてなる形態が好ましい。ここでゲスト化合物の $T_1$ レベル(最低三重項励起状態のエネルギーレベル)はホスト化合物の $T_1$ レベルよりも小さいことが好ましい。本発明における遷移金属錯体としてはりん光発光性を有する錯体が好ましい。

【0088】また、発光層に隣接する層(例えばホール輸送層、電子輸送層、ホールブロック層など)に含まれる化合物の $T_1$ レベルは発光層中のゲスト化合物の $T_1$ レベルよりも大きいことが好ましく、ホスト化合物の $T_1$ レベルよりも大きいことが更に好ましい。

【0089】本発明において、遷移金属錯体とは、例えば「錯体化学の基礎 ウェルナー錯体と有機金属錯体」講談社 渡部正利、矢野重信 碓屋隆雄著 1989年発行、「有機金属化学-基礎と応用-」裳華房社 山本明夫著 1982年発行 等に記載されている化合物群の総称である。

【0090】遷移金属錯体の金属の種類および価数は特に限定しない。金属錯体の配位子は金属錯体を形成し得るものであれば、特に問わない。配位子としては種々の公知の配位子があるが、例えば「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」Springer-Verlag社 H.Yersin著 1987年発行、「有機金属化学-基礎と応用-」裳華房社山本明夫著 1982年発行等に記載の配位子が挙げられ、例えば、ハロゲン配位子(好ましくは塩素配位子)、含窒素ヘテロ環配位子(例えば2-フェニルピリジン、ピビリジル、フェナントロリンなど)、ジケトン配位子(アセチルアセトンなど)、リン配位子(トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリメチルホスファイトなど)、イソシアニド配位子(ト-ブチルイソシアニドなど)および一酸化炭素配位子である。

【0091】本発明中の遷移金属錯体の配位子の種類は1種類でも良いし、複数の種類があっても良い。また、本発明中の遷移金属錯体の炭素数は、好ましくは5～100、より好ましくは10～60、さらに好ましくは1

2～40である。

【0092】本発明中の遷移金属錯体は中性であっても良いし、イオンであってもよい。本発明中の遷移金属錯体がイオンの場合、このイオンとその電荷を中和する対イオンからなる。対イオンは特に限定されないが、例えば「有機金属化学-基礎と応用-」裳華房 山本明夫著 1982年発行 などに記載の対イオンが挙げられる。

【0093】本発明中の遷移金属錯体は繰り返し単位を一つ有する、いわゆる低分子化合物であってもよく、また繰り返し単位を複数個有する、いわゆるオリゴマー化合物やポリマー化合物(質量平均分子量(ポリスチレン換算)は好ましくは1000～5000000、より好ましくは2000～1000000、更に好ましくは3000～100000である)であってもよい。また、本発明中の遷移金属錯体は、錯体中に遷移金属原子を1つ有していてもよいし、また2つ以上有するいわゆる複核錯体であってもよい。また複数の金属原子を同時に含有していてもよい。

【0094】本発明の遷移金属錯体のうち、好ましくはオルトメタル化金属錯体であり、更に好ましくはオルトメタル化イリジウム錯体である。

【0095】次に、本発明で用いるオルトメタル化金属錯体およびオルトメタル化イリジウム錯体について説明する。オルトメタル化金属錯体とは、例えば「有機金属化学-基礎と応用-」p150、232裳華房社山本明夫著 1982年発行、「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」p71-p77,p135-p146 Springer-Verlag社 H.Yersin著 1987年発行等に記載されている化合物群の総称である。金属錯体の中心金属としては、遷移金属であればいずれのものも使用可能であるが、本発明では、中でも特にロジウム、白金、金、イリジウム、ルテニウム、パラジウム等を好ましく用いることができる。この中で特に好ましいものはイリジウムである。

【0096】オルトメタル化金属錯体の金属の価数は特に限定しないが、イリジウムを用いる場合には3価が好ましい。オルトメタル化金属錯体の配位子は、オルトメタル化錯体を形成し得る物であれば特に問わないが、例えば、アリール基置換含窒素ヘテロ環誘導体(アリール基の置換位置は含窒素ヘテロ環窒素原子の隣接炭素上であり、アリール基としては例えばフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ビレニル基などが挙げられ、含窒素ヘテロ環としては、例えば、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ビリダジン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、キナゾリン、ナフチリジン、シンノリン、ペリミジン、フェナントロリン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、チアジアゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾー

10

20

30

40

50



ル、フェナントリジンなどが挙げられる)、ヘテロアリール基置換含窒素ヘテロ環誘導体(ヘテロアリール基の置換位置は含窒素ヘテロ環窒素原子の隣接炭素上であり、ヘテロアリール基としては例えば前記の含窒素ヘテロ環誘導体を含有する基、チオフエニル基、フリル基などが挙げられる)、7, 8-ベンゾキノリン誘導体、ホスフィノアリール誘導体、ホスフィノヘテロアリール誘導体、ホスフィノキシアリール誘導体、ホスフィノキシヘテロアリール誘導体、アミノメチルアリール誘導体、アミノメチルヘテロアリール誘導体等が挙げられる。アリール基置換含窒素芳香族ヘテロ環誘導体、ヘテロアリール基置換含窒素芳香族ヘテロ環誘導体、7, 8-ベンゾキノリン誘導体が好ましく、フェニルビリジん誘導体、チオフエニルビリジん誘導体、7, 8-ベンゾキノリン誘導体がさらに好ましく、チオフエニルビリジん誘導体、7, 8-ベンゾキノリン誘導体が特に好ましい。

【0097】本発明の金属錯体化合物は、オルトメタル化金属錯体を形成するのに必要な配位子以外に、他の配位子を有していても良い。他の配位子としては種々の公知の配位子が有るが、例えば、「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」 Springer-Verlag社 H.Yersin著 1987年発行、「有機金属化学—基礎と応用—」裳華房社山本明夫著 1982年発行等に記載の配位子が挙げられ、好ましくは、ハロゲン配位子(好ましくは塩素配位子)、含窒素ヘテロ環配位子(例えばビビリジル、フェナントロリンなど)、ジケトン配位子であり、より好ましくは塩素配位子、ビビリジル配位子である。

【0098】本発明のオルトメタル化金属錯体が有する配位子の種類は1種類でも良いし、複数の種類があっても良い。錯体中の配位子の数は、好ましくは1~3種類であり、特に好ましくは1, 2種類であり、さらに好ましくは1種類である。

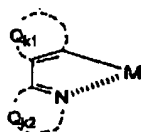
【0099】本発明のオルトメタル化金属錯体の炭素数は、好ましくは5~100、より好ましくは10~60、さらに好ましくは12~40である。

【0100】本発明のオルトメタル化金属錯体の好ましい形態は、下記一般式(K-I)で表される部分構造を有する化合物またはその互変異性体である。

【0101】

【化42】

一般式(K-I)



【0102】式中、Mは遷移金属を表す。Q<sub>1</sub>は5員または6員の芳香族環を形成するのに必要な原子群を表す。Q<sub>2</sub>は5員または6員の芳香族アゾール環を形成するに

必要な原子群を表す。Mで表される遷移金属として好ましくは、ロジウム、白金、金、イリジウム、ルテニウム、パラジウムであり、より好ましくはロジウム、白金、イリジウムであり、更に好ましくは白金、イリジウムであり、特に好ましくはイリジウムである。Q<sub>1</sub>で形成される5員または6員の芳香族環は、芳香族炭化水素環、芳香族ヘテロ環のいずれでもよく、例えばベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ピレン、ビリジん、キノリン、イソキノリン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、チオフエン、フラン、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、チアゾール、オキサゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、キノキサリン、フタラジン、ナフチリジン、シンノリン、ペリミジン、フェナントロリン、ベンズチアゾール、ベンズオキアゾール、ベンズイミダゾール、フェナントリジンなどが挙げられ、好ましくはベンゼン、ナフタレン、ビリジん、キノリン、イソキノリン、チオフエン、フランであり、より好ましくはベンゼン、ナフタレン、ビリジん、キノリン、イソキノリン、チオフエンであり、更に好ましくはベンゼン、ナフタレン、チオフエンである。

【0103】Q<sub>2</sub>で形成される5員または6員の芳香族アゾール環としては、例えばビリジん、キノリン、イソキノリン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ピラゾール、イミダゾール、チアゾール、オキサゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、キノキサリン、フタラジン、ナフチリジン、シンノリン、ペリミジン、フェナントロリン、ベンズチアゾール、ベンズオキアゾール、ベンズイミダゾール、フェナントリジンなどが挙げられ、好ましくはビリジん、キノリン、イソキノリン、ピラゾール、ピリダジンであり、より好ましくはビリジん、キノリン、イソキノリン、ピラゾールであり、更に好ましくはビリジん、キノリン、イソキノリンである。Q<sub>1</sub>、Q<sub>2</sub>で形成される環は置換基を有してもよく、置換基としては一般式(I)のR<sub>1</sub>で表される基として挙げたものが適用でき、好ましい置換基としてはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、ハロゲン原子、シアノ基およびヘテロ環基であり、より好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ハロゲン原子、シアノ基およびヘテロ環基であり、更に好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子およびシアノ基である。また置換基同士が連結して環を形成しても良い。また、一般式(K-I)で表される部分構造を有す

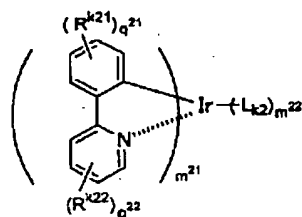
る化合物またはその互変異性体は、化合物中に遷移金属を一つ有しても良いし、また、2つ以上有するいわゆる複核錯体であっても良い。他の金属原子を同時に含有していても良い。

【0104】一般式(K-I)で表される部分構造を有する化合物のうち、より好ましくは下記一般式(K-I)で表される化合物またはその互変異性体である。

【0105】

【化43】

一般式(K-II)

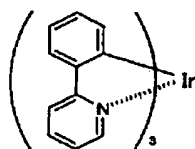


【0106】式中、 $R^{k21}$ および $R^{k22}$ はそれぞれ置換基を表す。 $q^{21}$ 、 $q^{22}$ はそれぞれ0~4の整数を表す。 $q^{21}$ 、 $q^{22}$ が2以上の場合、複数個の $R^{k21}$ 、 $R^{k22}$ はそれぞれ同一または互いに異なっても良い。

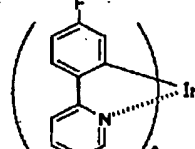
【0107】 $R^{k21}$ 、 $R^{k22}$ で表される置換基としては、例えば一般式(I)における $R_1$ で表される基の置換基として挙げたものが適用でき、好ましい範囲は $Q_{k1}$ および $Q_{k2}$ の置換基の場合と同様である。 $R^{k21}$ 、 $R^{k22}$ は更に置換されてもよい。また、置換基同士が結合して縮環構造を形成しても良い。

【0108】 $R^{k21}$ 、 $R^{k22}$ としては好ましくはアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、結合して縮環構造を形成する基が好ましく、より好ましくはアルキル基、アリール基、フッ素原子、結合して芳香族縮環構造を形成する基\*

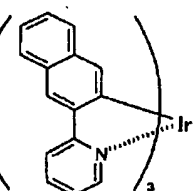
K-1



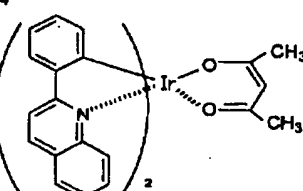
K-2



K-3



K-4



【0114】

【化45】

\*である。 $q^{21}$ 、 $q^{22}$ としては0、1、2が好ましく、より好ましくは $q^{21} + q^{22} = 0$ 、1、2である。

【0109】 $L_{k2}$ は配位子を表す。配位子としては前記オルトメタル化金属錯体を形成するに必要な配位子、およびその他の配位子で説明した配位子が挙げられる。 $L_{k2}$ はオルトメタル化イリジウム錯体を形成するに必要な配位子、含窒素ヘテロ環配位子、ジケトン配位子、ハロゲン配位子、リン配位子、イソニトリル配位子、一酸化炭素配位子が好ましく、より好ましくはオルトメタル化イリジウム錯体を形成するに必要な配位子、ジケトン配位子、ビビリジル配位子、リン配位子、イソニトリル配位子である。

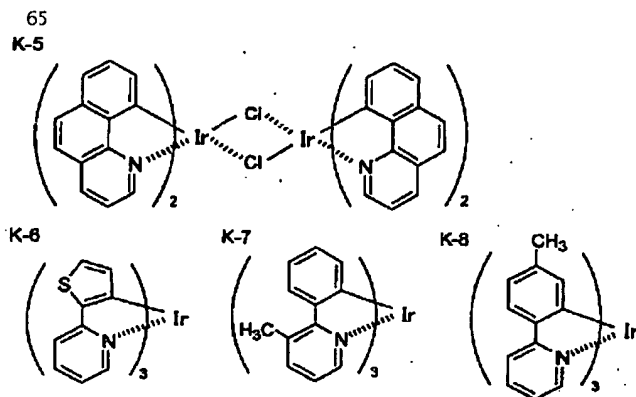
【0110】 $m^{21}$ は1、2、3を表し、好ましくは2、3であり、より好ましくは3である。 $m^{22}$ は0~5の整数を表し、好ましくは0、1、2であり、より好ましくは0、1である。 $m^{21}$ と $m^{22}$ の数の組み合わせは、一般式(K-I)で表される金属錯体が中性錯体となる数の組み合わせが好ましい。

【0111】本発明のオルトメタル化金属錯体は一般式(K-1)の繰り返し単位を一つ以上有する低分子化合物であっても良く、また、一般式(K-1)の繰り返し単位を側鎖又は主鎖に複数個有するいわゆる、オリゴマー化合物やポリマー化合物(平均分子量(Mw:ポリスチレン換算)は好ましくは1000~5000000、より好ましくは2000~1000000、さらに好ましくは3000~100000である。)であっても良い。本発明で用いるオルトメタル化金属錯体は低分子化合物が好ましい。

【0112】次に本発明に用いるオルトメタル化金属錯体の化合物例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0113】

【化44】



【0115】

【化46】

\*【0116】

【化47】

K-9

K-10

20

K-11

K-12

\*

K-14

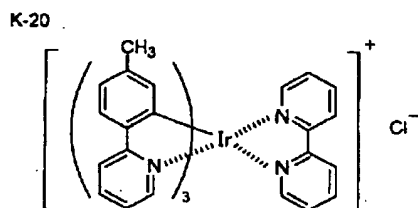
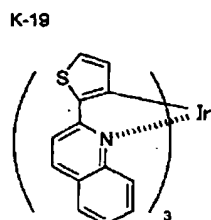
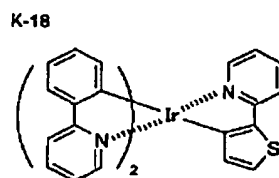
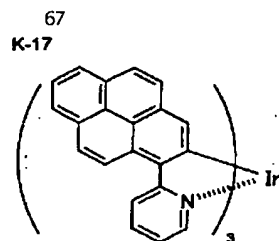
K-13

K-15

K-16

【0117】

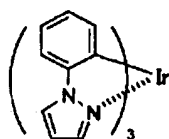
【化48】



[0118]

[化49]

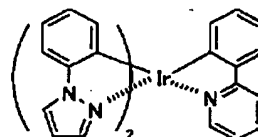
K-21



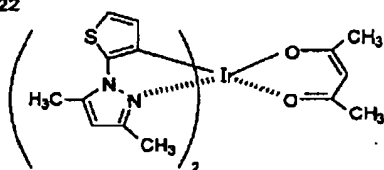
[化50]

K-25

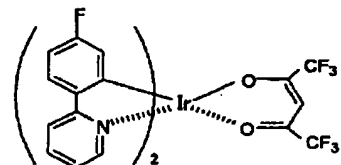
20



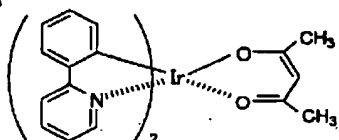
K-22



K-26

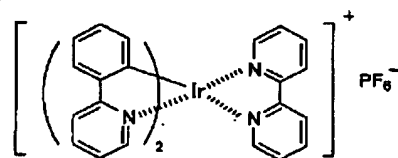


K-23

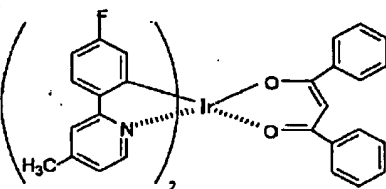


30

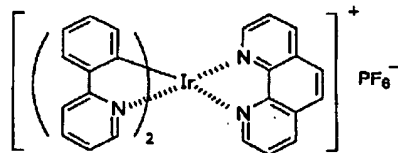
K-27



K-24



K-28



40

[0120]

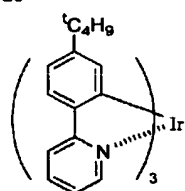
[化51]

[0119]

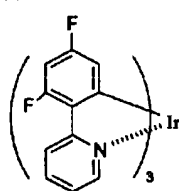
69

70

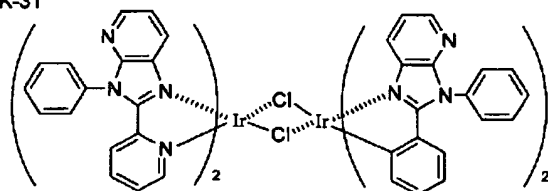
K-29



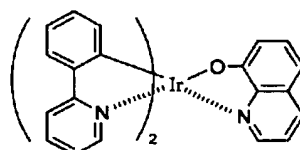
K-30



K-31



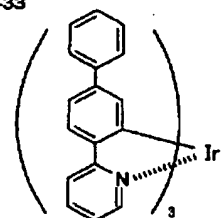
K-32



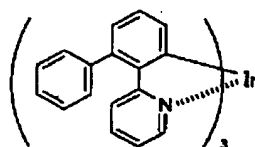
【0121】

\* \* 【化52】

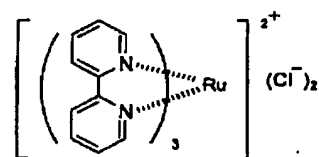
K-33



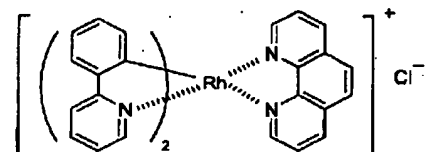
K-34



K-35



K-36



【0122】

【化53】

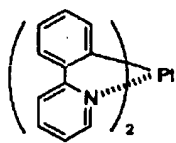
(37)

特開2002-356489

72

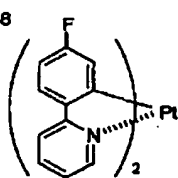
[0123]  
[化54]

K-37

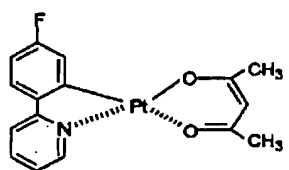


71

K-38

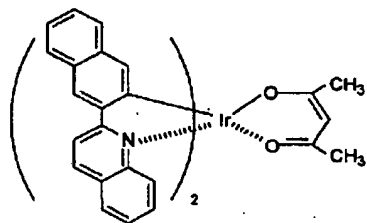


K-39



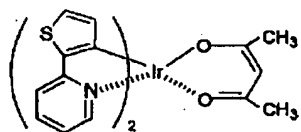
10

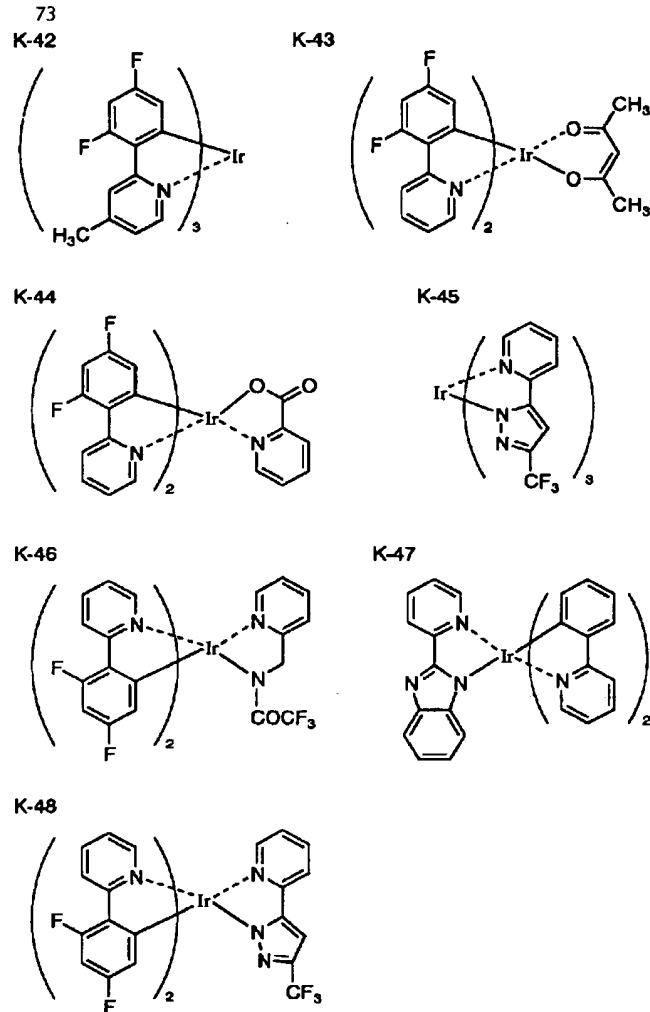
K-40



20

K-41





【0124】本発明で用いるオルトメタル化錯体は Inorg.Chem. 1991年, 30号, 1685頁, 同 1988年, 27号, 3464頁, 同 1994年, 33号, 545頁, Inorg.Chim.Acta 1991年, 181号, 245頁, J.Organomet.Chem. 1987年, 335号, 293頁, J.Am.Chem.Soc. 1985年, 107号, 1431頁, 等, 種々の公知の手法で合成することができる。

【0125】次に、本発明の化合物を含有する発光素子に関して説明する。本発明の化合物を含有する発光素子の有機層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法、インクジェット法、印刷法および転写法などの方法が用いられ、製造面で抵抗加熱蒸着、コーティング法が好ましい。

【0126】本発明の化合物を発光素子用材料として用いた場合、ホール注入・輸送層、電子注入・輸送層、発光層のいずれに用いてもよいが、電子注入・輸送層および/または発光層として用いることが好ましい。また、本発明の化合物は  $T_1$  レベルが大きいことから青色発光

材料を含有する層に用いることが好ましい。

【0127】本発明の発光素子は陽極、陰極の一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄膜を形成した素子であり、発光層のほか正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、保護層などを有してもよく、またこれらの各層はそれぞれ他の機能を備えたものであってもよい。各層の形成にはそれぞれ種々の材料を用いることができる。

【0128】陽極は正孔注入層、正孔輸送層、発光層などに正孔を供給するものであり、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物などを用いることができ、好ましくは仕事関数が4 eV以上の材料である。具体例としては酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ (ITO) 等の導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなど

40

50

の有機導電性材料、およびこれらとITOとの積層物などが挙げられ、好ましくは、導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高導電性、透明性等の点からITOが好ましい。陽極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10nm～5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50nm～1μmであり、更に好ましくは100nm～500nmである。

【0129】陽極は通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、透明樹脂基板などの上に層形成したものが用いられる。ガラスを用いる場合、その材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライムガラスを用いる場合、シリカなどのバリアコートをしたものを使用することが好ましい。基板の厚みは、機械的強度を保つのに十分であれば特に制限はないが、ガラスを用いる場合には、通常0.2mm以上、好ましくは0.7mm以上のものを用いる。陽極の作製には材料によって種々の方法が用いられるが、例えばITOの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾルゲル法など）、酸化インジウムスズの分散物の塗布などの方法で膜形成される。陽極は洗浄その他の処理により、素子の駆動電圧を下げたり、発光効率を高めることも可能である。例えばITOの場合、UV-オゾン処理、プラズマ処理などが効果的である。

【0130】陰極は電子注入層、電子輸送層、発光層などに電子を供給するものであり、電子注入層、電子輸送層、発光層などの負極と隣接する層との密着性やイオン化ポテンシャル、安定性等を考慮して選ばれる。陰極の材料としては金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物を用いることができ、具体例としてはアルカリ金属（例えばLi、Na、K、Cs等）またはそのフッ化物、酸化物、アルカリ土類金属（例えばMg、Ca等）またはそのフッ化物、酸化物、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム-カリウム合金またはそれらの混合金属、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属、インジウム、イッテルビウム等の希土類金属等が挙げられ、好ましくは仕事関数が4eV以下の材料であり、より好ましくはアルミニウム、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属等である。陰極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10nm～5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50nm～1μmであり、更に好ましくは100nm～1μmである。陰極の作製には電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法などの方法が用いられ、金属を単体で蒸着することも、二成分以上を同時に蒸着することもできる。さらに、複数の金属を同時に蒸着して合金電極を形成することも可能であり、ま

たあらかじめ調整した合金を蒸着させてもよい。陽極及び陰極のシート抵抗は低い方が好ましく、数百Ω/□以下が好ましい。

【0131】発光層の材料は、電界印加時に陽極または正孔注入層、正孔輸送層から正孔を注入することができると共に陰極または電子注入層、電子輸送層から電子を注入することができる機能や、注入された電荷を移動させる機能、正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層を形成することができるものであれば何でもよい。発光層に用いる化合物としては本発明の化合物のほか、例えばベンゾオキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール、スチリルベンゼン、ポリフェニル、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、ナフタルイミド、クマリン、ペリレン、ペリノン、オキサジアゾール、アルダジン、ピラリジン、シクロペンタジエン、ビススチリルアントラセン、キナクリドン、ピロロピリジン、チアジアゾロピリジン、シクロペンタジエン、スチリルアミンおよびそれらの誘導体、芳香族ジメチリデン化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体、遷移金属錯体（例えば、トリス（2-フェニルピリジン）イリジウム（III）などのオルソメタル化錯体等）や希土類錯体に代表される各種金属錯体等、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリフルオレン等のポリマー化合物等が挙げられる。発光層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1nm～5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5nm～1μmであり、更に好ましくは10nm～500nmである。発光層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）、インクジェット法、印刷法、LB法および転写法などの方法が用いられ、好ましくは抵抗加熱蒸着、コーティング法である。

【0132】正孔注入層、正孔輸送層の材料は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれかを有しているものであればよい。その具体例としては、カルバゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、ボリアリアルカン、ピラゾリン、ピラゾロン、フェニレンジアミン、アリアルアミン、アミノ置換カルコン、スチリルアントラセン、フルオレン、ヒドラゾン、スチルベン、シラザンおよびそれらの誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポリフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ（N-ビニルカルバゾール）誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー等が挙げられる。正孔注入層、正孔輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1nm～5μmの範囲の



ものが好ましく、より好ましくは5nm～1μmであり、更に好ましくは10nm～500nmである。正孔注入層、正孔輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。正孔注入層、正孔輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法、前記正孔注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）、インクジェット法、印刷法および転写法などが用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

【0133】電子注入層、電子輸送層の材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれか有しているものであればよい。好ましくは電子注入層及び／又は電子輸送層に本発明の化合物を含有するものであるが、本発明の化合物の他の材料を用いることもできる。その具体例としては、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、フルオレノン、アントラキノジメタン、アントロン、ジフェニルキノン、チオピランジオキシド、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン、ジスチリルピラジンおよびそれらの誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニンおよびその誘導体、8-キノリノールおよびその誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体等が挙げられる。電子注入層、電子輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1nm～5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5nm～1μmであり、更に好ましくは10nm～500nmである。電子注入層、電子輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。電子注入層、電子輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法、前記電子注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）、インクジェット法、印刷法、転写法などが用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、正孔注入輸送層の場合に例示したものが適用できる。

【0134】保護層の材料としては水分や酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入ることを抑止する機能を有しているものであればよい。その具体例としては、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等の金属、MgO、SiO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>等の金属酸化物、MgF<sub>2</sub>、LiF、AlF<sub>3</sub>、CaF<sub>2</sub>等の金属フッ化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のモノマーを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質等が挙げられる。保護層の形成方法についても特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（分子線エピタキシー）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、コーティング法、インクジェット法、印刷法および転写法などを適用できる。

【0135】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

【0136】実施例1. 洗浄したITO電極付きガラス基板上に、銅フタロシアニンを膜厚5nm、NPD（N,N'-ビス（1-ナフチル）-N,N'-ジフェニルベンジジン）を膜厚40nm、青色発光材料Aを膜厚20nm、表1記載の化合物を膜厚40nmとなるようにこの順に真空蒸着（ $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-3}$  Pa）した。この上にバタニングしたマスク（発光面積が4mm×5mmとなるマスク）を設置し、マグネシウム：銀=10：1を250nm共蒸着した後、銀300nmを蒸着し（ $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-3}$  Pa）、発光素子を作製した。なお、作製した素子は乾燥グローブボックス内で封止した。東陽テクニカ製ソースメジャーユニット2400型を用いて、ITOを陽極、Mg：Agを陰極として直流定電圧を発光素子に印加し発光させ、その輝度をトプコン社の輝度計BM-8、発光波長、色度座標（CIE色度座標）を浜松フォトリクス社製スペクトルアナライザーPMA-11を用いて測定した。また、作製した素子を85℃、70%RHの条件下に3日間放置後発光させた相対輝度（素子作製直後の輝度を100とした場合の経時後の輝度を相対値で表した値（駆動電圧10V））および発光面のダークスポット（未発光部）の有無を目視評価した。結果を表1に示

す。

\*【表1】

【0137】

\*

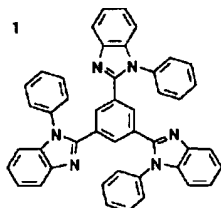
表1

| 試料<br>No. | 化合物       | 発光波長<br>$\lambda_{\max}(\text{nm})$ | 最高輝度<br>( $\text{cd/m}^2$ ) | CIE色度座標<br>(X, Y) | 最低駆動<br>電圧(V) | 経時後の<br>相対輝度 | ダークス<br>ポット発生 | 備考  |
|-----------|-----------|-------------------------------------|-----------------------------|-------------------|---------------|--------------|---------------|-----|
| 101       | 比較化合物1    | 480                                 | 510                         | (0.15, 0.15)      | 6             | 79           | 無             | 比較例 |
| 102       | 比較化合物2    | 482                                 | 320                         | (0.15, 0.15)      | 7             | 19           | 有             | 比較例 |
| 103       | 比較化合物3    | 461                                 | 660                         | (0.15, 0.15)      | 6             | 12           | 有             | 比較例 |
| 104       | 比較化合物4    | 480                                 | 710                         | (0.15, 0.14)      | 6             | 17           | 有             | 比較例 |
| 105       | 例示化合物E-13 | 460                                 | 3428                        | (0.15, 0.15)      | 4             | 90           | 無             | 本発明 |
| 106       | 例示化合物E-15 | 461                                 | 3821                        | (0.15, 0.15)      | 4             | 95           | 無             | 本発明 |
| 107       | 例示化合物E-17 | 481                                 | 2962                        | (0.15, 0.15)      | 4             | 88           | 無             | 本発明 |
| 108       | 例示化合物E-19 | 482                                 | 3311                        | (0.15, 0.14)      | 4             | 93           | 無             | 本発明 |
| 109       | 例示化合物E-20 | 480                                 | 2781                        | (0.15, 0.14)      | 4             | 88           | 無             | 本発明 |
| 110       | 例示化合物E-21 | 480                                 | 2859                        | (0.15, 0.14)      | 4             | 83           | 無             | 本発明 |
| 111       | 例示化合物E-25 | 460                                 | 2415                        | (0.15, 0.15)      | 4             | 60           | 無             | 本発明 |
| 112       | 例示化合物E-45 | 480                                 | 2555                        | (0.15, 0.14)      | 4             | 87           | 無             | 本発明 |
| 113       | 例示化合物E-53 | 480                                 | 4100                        | (0.15, 0.14)      | 4             | 98           | 無             | 本発明 |
| 114       | 比較化合物5    | 461                                 | 810                         | (0.15, 0.15)      | 6             | 41           | 無             | 比較例 |
| 115       | 比較化合物6    | 461                                 | 630                         | (0.15, 0.14)      | 6             | 30           | 無             | 比較例 |

【0138】

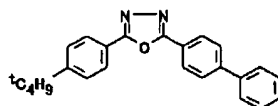
※ ※【化55】

比較化合物 1

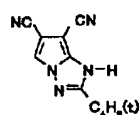


特開平10-92578号記載化合物

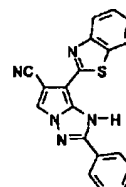
比較化合物 2 (PBD)



比較化合物 3



比較化合物 4

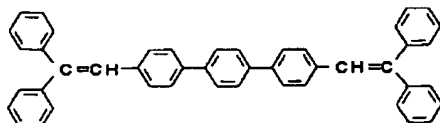


特開2000-63818号記載の化合物

【0139】

【化56】

青色発光材料 A



【0140】表1の結果より、本発明の化合物を用いる  
と非ドーブ型の素子で電子輸送材として機能し、高輝度

で色純度良好な青色発光が可能であることがわかる。また、高温保管後の輝度低下、ダークスポットの発生も少なく耐久性に優れていることがわかる。比較化合物5および6の結果での比較から、最高輝度、低電圧駆動、耐久性においてその効果が顕著であることがわかる。

【0141】実施例2

洗浄した25mm×25mm×0.7mmのガラス基板上にITOを150nmの厚さで製膜したもの(東京三容真空(株)製)を透明支持基板とした。この透明支持基板をエッチング、洗浄後、銅フタロシアンを約10

nm蒸着した。次にTPD (N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニルベンジジン) 約40nm、表2記載の発光層を約20nm、バソクブロインを約6nm、Alq (トリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム) 約20nmを順に $10^{-3} \sim 10^{-4}$  Paの真空中で、基板温度室温の条件下蒸着した。有機薄膜上にパターンニングしたマスク(発光面積が5mm×4mmとなるマスク)を設置し、蒸着装置内でマグネシウム:銀=10:1を250nm共蒸着した後、銀300nmを蒸着\*

表2

| 素子No. | 発光層ホスト材料   | 発光層発光材料 | 素子作成直後のEL特性                |                                      |               | 85℃保存後EL特性                           |       | 備考  |
|-------|------------|---------|----------------------------|--------------------------------------|---------------|--------------------------------------|-------|-----|
|       |            |         | 発光λ <sub>max</sub><br>(nm) | 印加電圧 12Vでの輝度<br>(cd/m <sup>2</sup> ) | 外部量子効率<br>(%) | 印加電圧 12Vでの輝度<br>(cd/m <sup>2</sup> ) | 発光面状態 |     |
| 201   | CBP        | K-1     | 513                        | 3600                                 | 8.1           | 11700                                | ×     | 比較例 |
| 202   | CBP        | K-2     | 488                        | 8200                                 | 6.4           | 3000                                 | ×     | 比較例 |
| 203   | CBP        | K-30    | 468                        | 4000                                 | 1.8           | 800                                  | ×     | 比較例 |
| 204   | 例示化合物 E-15 | K-1     | 513                        | 43700                                | 10.5          | 32300                                | ○     | 本発明 |
| 205   | 例示化合物 E-15 | K-2     | 488                        | 9100                                 | 7.7           | 7200                                 | ○     | 本発明 |
| 206   | 例示化合物 E-15 | K-30    | 468                        | 10400                                | 4.8           | 8400                                 | ○     | 本発明 |
| 207   | 例示化合物 E-10 | K-1     | 514                        | 37800                                | 8.7           | 30200                                | ○     | 本発明 |
| 208   | 例示化合物 E-10 | K-2     | 488                        | 8400                                 | 7.5           | 5800                                 | ○     | 本発明 |
| 209   | 例示化合物 E-28 | K-1     | 513                        | 41900                                | 9.9           | 30000                                | ○     | 本発明 |
| 210   | 例示化合物 E-28 | K-2     | 488                        | 9400                                 | 7.8           | 7000                                 | ○     | 本発明 |
| 211   | 例示化合物 E-28 | K-30    | 466                        | 8400                                 | 4.2           | 7100                                 | ○     | 本発明 |
| 212   | 例示化合物 E-11 | K-1     | 514                        | 37200                                | 8.6           | 27600                                | ○     | 本発明 |
| 213   | 例示化合物 E-11 | K-2     | 487                        | 8600                                 | 7.2           | 7100                                 | ○     | 本発明 |
| 214   | 例示化合物 E-16 | K-1     | 512                        | 39000                                | 9.2           | 30600                                | ○     | 本発明 |
| 215   | 例示化合物 E-16 | K-2     | 489                        | 9100                                 | 7.4           | 7100                                 | ○     | 本発明 |

\* ○:ダークスポット(発光部)発生小、×:ダークスポット発生大

\*し、EL素子を作製した。東陽テクニカ製ソースメジャーユニット2400型を用いて、直流定電圧をEL素子に印加し発光させ、その輝度をトプコン社の輝度計BM-8、また発光波長については浜松ホトニクス社製スペクトルアナライザーPMA-11を用いて測定した。その結果を表2に示す。

【0142】

【表2】

【0143】

※ ※【表3】

表2(つづき)

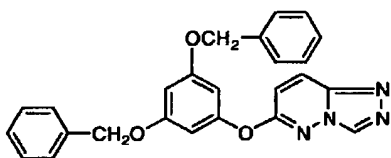
| 素子No. | 発光層ホスト材料   | 発光層発光材料 | 素子作成直後のEL特性                |                                      |               | 85℃保存後EL特性                           |       | 備考  |
|-------|------------|---------|----------------------------|--------------------------------------|---------------|--------------------------------------|-------|-----|
|       |            |         | 発光λ <sub>max</sub><br>(nm) | 印加電圧 12Vでの輝度<br>(cd/m <sup>2</sup> ) | 外部量子効率<br>(%) | 印加電圧 12Vでの輝度<br>(cd/m <sup>2</sup> ) | 発光面状態 |     |
| 216   | 例示化合物 E-18 | K-1     | 514                        | 38000                                | 8.7           | 28900                                | ○     | 本発明 |
| 217   | 例示化合物 E-18 | K-2     | 488                        | 8700                                 | 7.1           | 6800                                 | ○     | 本発明 |
| 218   | 例示化合物 E-45 | K-1     | 513                        | 37600                                | 8.4           | 28200                                | ○     | 本発明 |
| 219   | 例示化合物 E-45 | K-2     | 488                        | 8600                                 | 8.1           | 6300                                 | ○     | 本発明 |
| 220   | 例示化合物 E-45 | K-30    | 467                        | 7200                                 | 3.6           | 5600                                 | ○     | 本発明 |
| 221   | 例示化合物 E-53 | K-1     | 514                        | 44800                                | 10.6          | 34200                                | ○     | 本発明 |
| 222   | 例示化合物 E-53 | K-2     | 488                        | 9600                                 | 8.8           | 8100                                 | ○     | 本発明 |
| 223   | 例示化合物 E-53 | K-30    | 468                        | 11200                                | 6.8           | 7800                                 | ○     | 本発明 |
| 224   | 比較化合物-5    | K-1     | 513                        | 28000                                | 5.9           | 14000                                | ×     | 比較例 |
| 225   | 比較化合物-5    | K-2     | 489                        | 8600                                 | 6.9           | 4300                                 | ○     | 比較例 |
| 226   | 比較化合物-5    | K-30    | 469                        | 6700                                 | 2.7           | 1800                                 | ×     | 比較例 |
| 227   | 比較化合物-6    | K-1     | 514                        | 25400                                | 5.1           | 12100                                | ×     | 比較例 |
| 228   | 比較化合物-6    | K-2     | 489                        | 8400                                 | 6.7           | 4000                                 | ○     | 比較例 |
| 229   | 比較化合物-6    | K-30    | 470                        | 5600                                 | 2.2           | 1400                                 | ×     | 比較例 |

【0144】

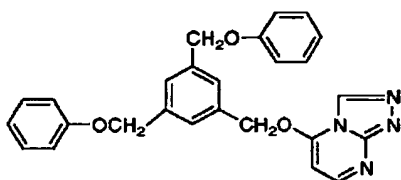
【化57】

83

比較化合物-5



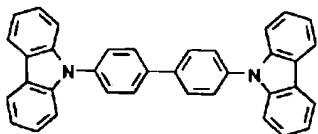
比較化合物-6



【0145】

【化58】

CBP



Applied Physics Letters, 75(4)(1999) 記載の化合物

【0146】また、これらの素子をアルゴンガスで置換したオートクレーブ中に封入し、85℃の加熱条件下3日間保存した後に、同様の輝度測定・および発光面状観察を行った結果も表2に示す。

84

【0147】表2の結果から、文献化合物であるCBPを用いた素子では高温保存した後に大幅な輝度低下およびダークスポット（未発光部）の発生が多く見られるのに対し、本発明の化合物を用いた素子では、輝度の低下も少なく、素子の発光面状も良好で、素子の保存耐久性が大幅に向上していることがわかる。比較化合物5、6との比較において、本発明の化合物は連結基Lを有する事により、輝度、量子効率、耐久性において優れている。

## 10 【0148】実施例3

実施例2と同様にエッチング、洗浄したITOガラス基板上に、ポリ(N-ビニルカルバゾール(PVK))40mg、2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(4-ビフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)12mg、K-11mgを1,2-ジクロロエタン3mlに溶解した溶液をスピンコートした。このときの有機層の膜厚は約120nmであった。次いで実施例2と同様に陰極を蒸着し、EL素子301を作製した。素子301に対して、K-1の代わりに表3に示した化合物（ホスト材料：20mg、発光材料：1mg）を添加した以外は、301と全く同じ組成のEL素子302～322を作製した。東陽テクニカ製ソースメジャーユニット2400型を用いて、直流定電圧をEL素子に印加し発光させ、その輝度をトプコン社の輝度計BM-8、また発光波長については浜松ホトニクス社製スペクトルアナライザーPMA-11を用いて測定した。その結果を表3に示す。

20

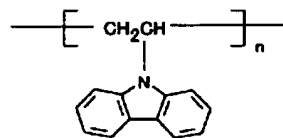
【0149】

【表4】

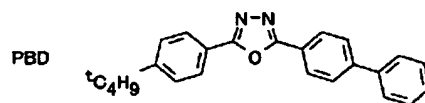
表 3

| 素子<br>No. | ホスト材料     | 発光材料 | 素子作成直後のEL特性     |                                     |               | 85℃保存後のEL特性                         |       | 備考  |
|-----------|-----------|------|-----------------|-------------------------------------|---------------|-------------------------------------|-------|-----|
|           |           |      | 発光λ max<br>(nm) | 印加電圧18Vでの輝度<br>(cd/m <sup>2</sup> ) | 外部量子効率<br>(%) | 印加電圧18Vでの輝度<br>(cd/m <sup>2</sup> ) | 発光面状* |     |
| 301       | -         | K-1  | 514             | 11200                               | 2.6           | 3200                                | ×     | 比較例 |
| 302       | -         | K-2  | 488             | 8400                                | 2             | 2100                                | ×     | 比較例 |
| 303       | CBP       | K-1  | 513             | 12300                               | 2.9           | 2800                                | ×     | 比較例 |
| 304       | CBP       | K-2  | 488             | 9600                                | 2.3           | 1600                                | ×     | 比較例 |
| 305       | 例示化合物E-9  | K-1  | 513             | 15200                               | 3.8           | 11200                               | ○     | 本発明 |
| 306       | 例示化合物E-13 | K-1  | 514             | 16000                               | 4.1           | 11100                               | ○     | 本発明 |
| 307       | 例示化合物E-16 | K-1  | 514             | 18700                               | 4.4           | 13300                               | ○     | 本発明 |
| 308       | 例示化合物E-15 | K-1  | 514             | 17200                               | 4.7           | 11600                               | ○     | 本発明 |
| 309       | 例示化合物E-15 | K-2  | 486             | 12200                               | 3.1           | 8800                                | ○     | 本発明 |
| 310       | 例示化合物E-17 | K-1  | 513             | 15300                               | 4.1           | 12600                               | ○     | 本発明 |
| 311       | 例示化合物E-18 | K-1  | 513             | 18400                               | 4.5           | 12800                               | ○     | 本発明 |
| 312       | 例示化合物E-24 | K-1  | 513             | 15500                               | 4.0           | 11900                               | ○     | 本発明 |
| 313       | 例示化合物E-27 | K-1  | 513             | 14600                               | 3.8           | 11800                               | ○     | 本発明 |
| 314       | 例示化合物E-28 | K-1  | 514             | 18100                               | 4.7           | 12700                               | ○     | 本発明 |
| 315       | 例示化合物E-45 | K-1  | 513             | 13800                               | 4.0           | 11200                               | ○     | 本発明 |
| 316       | 例示化合物E-45 | K-2  | 488             | 11400                               | 3.4           | 7900                                | ○     | 本発明 |
| 317       | 例示化合物E-53 | K-1  | 514             | 17800                               | 5.0           | 13500                               | ○     | 本発明 |
| 318       | 例示化合物E-53 | K-2  | 487             | 13100                               | 3.8           | 10800                               | ○     | 本発明 |
| 319       | 比較化合物-5   | K-1  | 512             | 12600                               | 2.7           | 6400                                | ○     | 比較例 |
| 320       | 比較化合物-5   | K-2  | 486             | 10400                               | 2.6           | 4900                                | ×     | 比較例 |
| 321       | 比較化合物-6   | K-1  | 513             | 11400                               | 2.4           | 5400                                | ×     | 比較例 |
| 322       | 比較化合物-6   | K-2  | 488             | 9800                                | 2.5           | 4400                                | ×     | 比較例 |

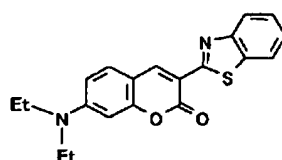
\* ○:ダークスポット(非発光部)発生小、×:ダークスポット発生大

87  
PVK重量平均分子量 23000  
(ポリステレン換算)

88



クマリン6



【0151】表3の結果から明らかな様に、本発明の素子では通常発光効率が低い塗布型素子においても高い発光輝度、発光効率を示し、また、保存耐久性に関しても優れていることがわかる。

## 【0152】実施例4

洗浄した25mm×25mm×0.7mmのガラス基板上にITOを150nmの厚さで製膜したもの（東京三容真空（株）製）を透明支持基板として用い、これをエッチング、洗浄したのち、テトラキス（4-ジフェニルアミノフェニル）シラン約50nm、下記表4に記載のホスト材料および発光材料からなる発光層約36nm、\*

\*下記化合物（15）約36nmをこの順に $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Paの真空中、室温下で蒸着した。得られた有機薄膜上に発光面積が5mm×4mmとなるようにパターンニングしたマスクを設置し、蒸着装置内でマグネシウムおよび銀（マグネシウム：銀＝10：1）を250nm共蒸着した後、更に銀300nmを蒸着して、下記表4に示す発光素子401～409を作製した。

【0153】得られた各発光素子に実施例2と同様の測定および評価を行なった。結果を表4に示す。

## 【0154】

【表5】

表 4

| 素子<br>No. | ホスト材料      | 発光材料 | 発光波長<br>$\lambda_{\max}$<br>(nm) | 素子作成直後の発光特性                     |           | 85℃保存後の発光特性                     |      | 備考  |
|-----------|------------|------|----------------------------------|---------------------------------|-----------|---------------------------------|------|-----|
|           |            |      |                                  | 印加電圧12Vでの輝度(cd/m <sup>2</sup> ) | 外部量子効率(%) | 印加電圧12Vでの輝度(cd/m <sup>2</sup> ) | 発光面状 |     |
| 401       | CBP        | K-48 | 465                              | 216                             | 0.9       | 32                              | ×    | 比較例 |
| 402       | 例示化合物 E-13 | K-48 | 464                              | 4400                            | 6.9       | 3700                            | ○    | 本発明 |
| 403       | 例示化合物 E-15 | K-48 | 464                              | 4800                            | 6.6       | 3600                            | ○    | 〃   |
| 404       | 例示化合物 E-17 | K-48 | 463                              | 4100                            | 5.7       | 3400                            | ○    | 〃   |
| 405       | 例示化合物 E-18 | K-48 | 463                              | 3900                            | 5.1       | 3100                            | ○    | 〃   |
| 406       | 例示化合物 E-45 | K-48 | 464                              | 3600                            | 4.7       | 2900                            | ○    | 〃   |
| 407       | 例示化合物 E-53 | K-48 | 464                              | 5200                            | 7.8       | 4300                            | ○    | 〃   |
| 408       | 比較化合物-5    | K-48 | 465                              | 960                             | 1.2       | 340                             | ×    | 比較例 |
| 409       | 比較化合物-6    | K-48 | 465                              | 740                             | 1.1       | 270                             | ×    | 〃   |

【0155】表4の結果から、ホスト材料としてCBPを用いた比較用の素子401、408、409では作成直後の輝度および外部量子効率が低く、高温保存した後に大幅な輝度低下およびダークスポットの発生が見られるのに対し、本発明の発光素子用材料を用いた素子402～407では作成直後の輝度および外部量子効率が良好であり、また高温保存した後の輝度低下は少なく、発

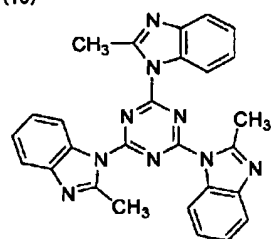
光面状も良好であり、作成直後の発光特性と保存耐久性がともに優れていることがわかる。

## 【0156】

【化60】

89

化合物(15)



【0157】

【発明の効果】本発明の化合物をホスト材料あるいは電\*

10

90

\* 荷輸送材料として用いたいずれの場合も、素子は高い発光輝度、発光効率を示し、また保存耐久性に関しては、高温保存した後に輝度低下も少なく、かつ発光面状も良好で、素子の保存耐久性が大幅に改良される。また、通常発光効率が低い塗布型素子においても上記と同様な効果が得られる。さらに〔1, 2, 4〕トリアゾロ〔4, 3-b〕ピリダジン骨格または〔1, 2, 4〕トリアゾロ〔4, 3-a〕ピリミジン骨格を分子内に2つ以上有する化合物を含有する事により、本発明の課題を達成できることが分かる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターマコード(参考)

C 0 7 F 15/00

C 0 7 F 15/00

F

C 0 8 K 5/00

C 0 8 K 5/00

C 0 8 L 101/00

C 0 8 L 101/00

C 0 9 K 11/06

C 0 9 K 11/06

6 4 0

6 4 0

6 6 0

6 6 0

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

B

33/22

33/22

B

D

F ターム(参考) 3K007 AB00 AB02 AB03 AB04 AB06

AB13 BB05 CA01 CA05 CB01

DA00 DB03 EB00 FA01 FA02

4C050 AA01 BB06 CC08 EE04 FF02

FF05 FF10 GG01 GG03 HH03

HH04

4C072 MM02 UU05

4H050 AA01 AB92 WB11 WB13 WB14

4J002 BC102 BE042 BJ002 EU156

EU186 EU216 EV086 EV306

EV316 EX086 FD202 FD206

GC00 GF00 GL00 GP00 GQ00

GS00